DIE CONTINUITÄT

DES

ASFÖRMIGEN UND FLÜSSIGEN ZUSTANDES

VON

PROF. DR. J. D. VAN DER WAALS.

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE.

1. THEIL.



LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1899.

Inhaltsübersicht.

Neuntes Kapitel.

Zehntes Kapitel.

Elftes Kapitel.

Zwölftes Kapitel.

Dreizehntes Kapitel.

Nachtrag zum neunten und zehnten Kapitel.

Erstes Kapitel.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Vorstellung, nach der die Molecüle eines im molecularen Gleichgewicht befindlichen Körpers in Ruhe verharren und nach der die Unveränderlichkeit der Abstände der Molecüle von einer abstossenden Kraft herrühren soll, ist allgemein aufgegeben worden. Sie war auch gegenüber den aus dem Princip von der Erhaltung der Kraft abgeleiteten Consequenzen nicht mehr haltbar. Denn, wenn auch die mechanische Wärmetheorie, um sich von einer jeden Hypothese frei zu halten, die eigentliche Natur der Körper, auf die sich ihre Gesetze erstrecken, unbestimmt lässt, so ist doch die Annahme einer abstossenden Kraft zwischen den Molecülen, besonders bei Gasen, mit dem genannten Princip, dem Begriff von Arbeit, von potentieller und kinetischer Energie und der Aequivalenz von Arbeit und Wärme nicht in Einklang zu bringen.

Wird ein Massenpunkt von einem anderen mit einer Kraft $= f(r)$ angezogen, so wird, wenn der Abstand von r_0 auf r_1 wächst, eine Arbeit $= \int_{r_0}^{r_1} f(r)\, dr$ verrichtet sein. Wir sagen alsdann, dass eine ebenso grosse potentielle Energie gewonnen ist; während die Mechanik lehrt, dass eine äquivalente Grösse kinetischer Energie verloren ging. Umgekehrt, entfernt sich ein Punkt unter dem Einfluss einer abstossenden Kraft, so geht eine gewisse potentielle Energie verloren, dafür tritt aber eine äquivalente Menge kinetischer Energie auf.

Endlich lehrt die Physik, dass da, wo verrichtete Arbeit in neu erzeugter kinetischer und potentieller Energie nicht vollständig wiedergefunden wird, der übrige Theil eine äquivalente Wärmemenge hervorbringt.

Vergleichen wir mit den obigen Betrachtungen die Resu tate der Versuche von Joule und Thomson, so zeigen diese dass mit ihnen die Annahme abstossender Kräfte im Wide spruch steht. Dehnen sich nämlich die sogenannten permanente Gase, ohne äusseren Druck zu überwinden, aus, so erfahre sie keine Erhöhung, wohl aber eine Erniedrigung ihrer Ten peratur. Hätten wir es hier mit abstossenden Kräften zu thu so hätte infolge der Vergrösserung des durch das Gas eing nommenen Raumes die potentielle Energie abgenommen ur das Gas müsste sich erwärmt haben. Ebenso würde bei Zusammendrücken eines Gases, wenn der äussere Druck imm der Spannkraft desselben gleich ist, eine gewisse Menge pote tieller Energie erzeugt werden, im Falle die Spannkraft einer Abstossung bestände. Die mechanische Wärmetheor würde also nicht festsetzen können, dass eine Menge Wärn äquivalent mit der äusseren Arbeit erzeugt worden ist. Son muss wohl die Spannkraft der Gase in etwas anderem als einer Abstossung gesucht werden.

Besteht aber zwischen den Theilchen eines Gases kei abstossende Kraft, so dürfte dieselbe auch kaum zur Erkläru für den flüssigen oder festen Aggregatzustand nötig sei Dass auch in diesen Zuständen der Widerstand gegen ei Volumenverminderung nicht einer abstossenden Kraft im eige lichen Sinne zuzuschreiben ist, lehrt gleichfalls der Versu Auch bei flüssigen und festen Körpern, die sich durch E wärmung ausdehnen, wird durch Compression Wärme erzeu und zwar mehr als der verbrauchten äusseren Arbeit entspric Wenn nun neben der Anziehung der einzelnen Theilchen au noch eine Abstossung derselben stattfände und der äuss Druck dazu dienen sollte, um den Ueberschuss der Abstossu über die Anziehung zu überwinden, so würde die geleist Arbeit wieder ganz oder theilweise in der Vermehrung potentiellen Energie wiedergefunden werden; es würde da weniger Wärme entwickelt werden, als der äusseren Ark entspricht.

Wir haben uns daher nach einer anderen Ursache um sehen, um die Thatsache zu erklären, dass einander anziehe Theilchen, obgleich durch leere Räume geschieden, nicht sammenfallen. Diese finden wir in der Bewegung der M

cüle, und zwar muss dieselbe so beschaffen sein, dass sie einer Volumenverminderung entgegenwirkt und sich so als abstossende Kraft erweist. Betreffs der Art dieser Bewegung sind für die verschiedenen Aggregatzustände mehr oder weniger ausgebaute Vorstellungen entwickelt worden. Besonders für die sogenannten Gase haben vor allen die Untersuchungen von Clausius und Maxwell die Theorie der Wärmebewegung durchgeführt. Bevor wir jedoch auf die Art dieser Bewegung in den verschiedenen Aggregatzuständen näher eingehen, wollen wir nach einem von Clausius (1870) gegebenen Theorem die Beziehung zwischen der lebendigen Kraft der Bewegung und der molecularen Anziehung aufstellen. Clausius gibt diese Formel, um nach der Mechanik entlehnten Sätzen das zweite Gesetz der mechanischen Wärmetheorie zu beweisen. Wir führen die Formel aus für den eben erwähnten Zweck.

Zweites Kapitel.

Ableitung der Grundgleichung für die Isotherme.

Wir denken uns eine Anzahl Massenpunkte, die zusammen einen unveränderlichen Theil des Raumes erfüllen. Sie mögen vorläufig in Bewegung sein. Das Resultat unserer Berechnung soll uns ein Maass für die Bewegung finden lassen, oder uns lehren, sobald dieses gleich Null ist, dass die Punkte in Ruhe sind. Für die Art der Bewegung setzen wir nur voraus, dass sie, wie Clausius sich ausdrückt, stationär ist, das heisst: die Abstände der Massepunkte von einem beliebigen Punkte sind variabel, aber nur innerhalb sehr engen Grenzen, oder im Fall die Vergrösserung dieser Abstände einen merkbaren Werth erhalten sollte, muss die Ortsveränderung eine derartige sein, dass man sich vorstellen kann, die Theilchen haben unter einander die Plätze gewechselt. Diese Vorstellung ist bei den Theilchen eines im Gleichgewicht verharrenden Körpers verwirklicht. Sind die Componenten der Kraft, die in einem gegebenen Augenblick auf die Massenpunkte wirken, X, Y, Z, ferner die Coordinaten der Punkte x, y, z, so kommt es darauf an, die Werthe für ΣXx, ΣYy, ΣZz zu finden.

Es ist für jedes Theilchen $m \,.\, d^2x/dt^2 = X$ und daher:

$$\Sigma X x = \Sigma m x \frac{d^2x}{dt^2}.$$

Differentiren wir $x \,.\, dx/dt$ nach t, so ist:

$$(1) \qquad \frac{d\left(x\frac{dx}{dt}\right)}{dt} = x\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

und da $x\frac{dx}{dt} = \frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}$, so können wir (1) schreiben:

$$\Sigma m \frac{d^2\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} = \Sigma m x \frac{d^2x}{dt^2} + \Sigma m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

oder:

$$(2) \qquad \Sigma X x = \Sigma m \frac{d^2\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} - \Sigma m V_x^2.$$

Bleibt die Masse sämmtlicher Massenpunkte constant, so kann man sie unter das Differentialzeichen bringen und nach dem Begriff der stationären Bewegung $m x^2/2$ als constant ansehen, falls für die beiden anderen Ausdrücke in (2) ihr Mittelwerth in einer kürzeren oder längeren Zeit genommen wird, sodass $\Sigma \frac{d^2 m\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} = 0$ ist.

Handelt es sich um periodische Bewegungen von gleicher Schwingungsdauer, so würde man (2) nach t integriren und wird (2), wenn τ die Schwingungszeit vorstellt, für jedes Theilchen:

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau X x \, dt = \frac{m}{\tau}\left[\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau - \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0\right] - \frac{m}{\tau}\int_0^\tau \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt.$$

Aber da $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau = \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0$ ist, fallen die betreffenden Ausdrücke fort, während die übrigbleibenden die Mittelwerthe von Xx und V_x^2 darstellen.

Sind die Bewegungen nicht periodisch, so ist die Differenz $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau - \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0$ nicht gleich Null. Aber nach dem Begriff der stationären Bewegung kann sich $(m x^2/2)$ nur wenig ändern. Dagegen können wir τ, wodurch die Differenz dividirt wird,

stets zunehmen lassen. Die Differenz selbst kann nicht fortwährend zunehmen, und schliessen wir daraus, dass τ so gewählt werden kann, dass auch dann noch die Gleichung gilt: Die Mittelwerthe von $-\Sigma X x$ sind gleich den Mittelwerthen von $\Sigma m V_x^2$.

Haben die Theilchen nicht alle dieselbe Masse, und muss man den Körper etwa als eine Mischung oder eine chemische Verbindung betrachten, so gilt für jede Art von Theilchen unter denselben Voraussetzungen dieselbe Gleichung.

Somit hat man in allen genannten Fällen:

$$-\Sigma X x = \Sigma m V_x^2. \tag{3}$$

Analog erhalten wir:

$$-\Sigma Y y = \Sigma m V_y^2 \tag{4}$$

$$-\Sigma Z z = \Sigma m V_z^2. \tag{5}$$

Setzen wir:

$$V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = V^2,$$

so ergibt die Summirung von (3), (4) und (5):

$$\sum \frac{m}{2} V^2 = -\tfrac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz). \tag{6}$$

Sind nur anziehende Kräfte zwischen den Theilchen des Körpers vorhanden oder ist obendrein noch ein nach innen gerichteter Druck nöthig, um das Gleichgewicht zu erhalten, so liefert die rechte Seite von (6) nur einen positiven Werth und kann niemals Null sein. Aus anderen Formen, auf die wir sogleich diese Seite bringen wollen, wird dies sich von selbst ergeben.

Die Theilchen sind also in Bewegung und zugleich kennen wir einen Ausdruck für die Grösse der lebendigen Kraft dieser Bewegung. Bei Gasen in sehr verdünntem Zustand, wobei wir vorläufig die gegenseitige Anziehung vernachlässigen wollen, lehrt uns die Erfahrung, dass äussere Kräfte nöthig sind, um das Gleichgewicht zu erhalten. Dann bedeuten X, Y, Z die Componenten der Kräfte, die senkrecht auf die Oberfläche wirken und die Rolle der fehlenden anziehenden Kräfte übernehmen müssen.

Bevor wir aus Gleichung (6) weitere Schlüsse ziehen, wollen wir einige andere Formen abzuleiten versuchen, auf die:

$$\Sigma (X x + Y y + Z z)$$

gebracht werden kann.

Die Kraft, die auf ein Theilchen wirkt, sei R, die Winkel, die ihre Richtung mit den Axen bildet α, β, γ. Nennen wir den Abstand des Massenpunktes, auf den die Kraft wirkt, vom Anfangspunkte r und die Winkel von r mit den Axen α_1, β_1, γ_1, so läßt sich:

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz)$$

durch:

$$\Sigma Rr(\cos\alpha\cos\alpha_1 + \cos\beta\cos\beta_1 + \cos\gamma\cos\gamma_1)$$

oder:

$$-\Sigma Rr\cos(R,r) = \Sigma m V^2 \tag{7}$$

darstellen.

Die Kraft, die der Punkt a auf b ausübt, ist gleich und entgegegengesetzt der von Punkt b auf a ausgeübten. Dieselbe sei anziehend und gleich f. Dann kann die Summe der zwei durch die Kraft zwischen a und b gelieferten Ausdrücke folgendermassen auf eine sehr einfache Gestalt gebracht werden. Für a ist der durch die Anziehung von b gelieferte Ausdruck $fr\cos(f,r)$ und für b liefert die Kraft den Werth $-f, r_1\cos(fr_1)$. Nun ist aber $r\cos(f,r)$ die Projection von r auf die Linie ab und $r_1\cos(f,r_1)$ die von r_1 auf dieselbe Linie. Die Differenz dieser Projektionen ist die Linie selbst. Somit ist die Summe der beiden genannten Ausdrücke, wenn ϱ den Abstand der beiden Punkte darstellt, gleich $f.\varrho$. Auf diese Weise geht (6) über in:

$$\sum\frac{m}{2}V^2 = \tfrac{1}{2}\Sigma f\varrho - \tfrac{1}{2}\Sigma Rr\cos(R,r). \tag{8}$$

In der letzten Gleichung bezieht sich $\Sigma f\varrho$ auf alle molecularen Kräfte, falls eine Kraft, die zwischen zwei Molecülen wirkt, nur einmal in Rechnung gebracht wird.

Dagegen hat der letzte Ausdruck allein Bezug auf äussere Kräfte.

Man kann auch die Gleichung (8) unmittelbar aus (6) ableiten, ohne die Gleichung (7) zu Hülfe zu nehmen.

Der Ausdruck Xx wird für die einzelne Kraft von b auf a, für den Punkt $a = fx.(x_1 - x)/\varrho$, für den Punkt $b = -fx_1.(x_1 - x)/\varrho$. Die Summe davon ist gleich $-f.(x_1 - x)^2/\varrho$. Analag erhält man für $Yy - f.(y_1 - y)^2/\varrho$ und für $Zz - f.(z_1 - z)^2/\varrho$. Es wird also für die Kraft, die zwischen a und b wirkt:

$$Xx + Yy + Zz = -f\varrho.$$

Um die Ausdrücke, die sich auf die äusseren Kräfte beziehen, abzuleiten, nehmen wir an, dass der Druck über die Gesammtoberfläche gleichmäßig vertheilt ist und senkrecht auf dieselbe wirkt. Von der Schwerkraft sehen wir ab. Hierbei bedienen wir uns eines Satzes von Green, der in der Potentialtheorie der electrischen Massen vielfach angewendet wird. Derselbe hat gewöhnlich die Form:

$$\text{(A)} \qquad \int \Delta^2 V dk = \int \frac{dV}{dn} ds.$$

V ist eine Function von x, y, z, dk ein Element des Körpers, während die Integration über alle Punkte eines bestimmten Raumes sich erstrecken muss. dV/dn ist der sogenannte Differentialquotient von V nach der Normalen auf die Oberfläche, wovon ds ein Element bildet und muss die Integration in diesem zweiten Gliede über die ganze Oberfläche des betreffenden Raumes ausgedehnt werden.

Ist N die Grösse des normalen Druckes auf die Einheit der Oberfläche, so ist zu bestimmen:

$$\int N r \cos(N, r)\, ds$$

oder:

$$\tfrac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{dr} ds \, . \cos(N, r).$$

Es ist aber:

$$\frac{d(r^2)}{dn} = \frac{d(r^2)}{dx}\frac{dx}{dn} + \frac{d(r^2)}{dy}\frac{dy}{dn} + \frac{d(r^2)}{dz}\frac{dz}{dn}$$

$$= 2\{x\cos(N, X) + y\cos(N, Y) + z\cos(N, Z)\}$$

$$= 2r\cos(N, r) = \frac{d(r^2)}{dr}\cos(N, r).$$

Substituirt man diesen Werth von $d(r^2)/dr \cos(N, r)$ in das zu suchende Integral, so nimmt es die Form an:

$$\tfrac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{dn} ds.$$

Dies ist nach (A) gleich:

$$\tfrac{1}{2} N \int \Delta^2 (r^2)\, dk = 3\, N v,$$

wo v das Volumen vorstellt.[1])

---

[1]) Siehe Einleitung in die Electrostatik von Aug. Beer, p. 15. Ich lasse diese Ableitung voraufgehen, nicht weil sie einfacher ist, sondern weil ich an die Möglichkeit glaube, viele Sätze aus der Potentialtheorie in der Gravitations- und Electricitätslehre auf die Molecularkräfte anwenden zu können. Ich möchte wenigstens darauf aufmerksam machen.

Die Gleichung (8) geht nunmehr für einen gleichmässigen normalen Druck über in:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{2} \Sigma f \varrho + \tfrac{3}{2} N v. \tag{9}$$

Die Ueberführung von:

$$\int N r \cos(N, r)\, d s$$

in die Form $3Nv$ geschieht einfacher in folgender Weise. Es stellt das Element $r \cos(N, r)\, ds$ dreimal das Volumen einer Pyramide dar, die den Anfangspunkt zur Spitze, ds zur Basis hat und deren Höhe $r \cos(N, r)$ ist. Summiren wir dies über die ganze Oberfläche, indem wir die Elementarpyramiden, bei denen $\cos(N, r)$ negativ ist, als negativ rechnen, so erhalten wir dreimal das Volumen des Körpers.

Lassen wir zunächst ein Gas aus Massenpunkten bestehen, die keine Anziehung auf einander ausüben, dann fällt in (9) der Ausdruck $\tfrac{1}{2} \Sigma f \varrho$ fort und wir erhalten die zuerst von Clausius gefundene Gleichung:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} N v. \tag{10}$$

Ist V_1^2 der Mittelwerth der Geschwindigkeitsquadrate, so wird (10):

$$\tfrac{1}{2} M V_1^2 = \tfrac{3}{2} N v$$

und wenn δ die Dichte vorstellt, so ist $M = v\delta$ und es kann (10) auch geschrieben werden:

$$V_1^2 = 3 \frac{N}{\delta} = 3 \frac{N}{\delta_0} (1 + \alpha t). \tag{11}$$

Ist der Druck (N) in Dynes pro Quadratcentimeter, die Dichte in Grammen pro Cubikcentimeter gegeben, so ist V_1 in Centimetern ausgedrückt.

Eine der für Gase entwickelten gerade entgegengesetzte Vorstellung kann man bei der Betrachtung der Flüssigkeiten annäherungsweise zu Grunde legen. Hier können wir den äusseren Druck wegdenken; aber die molecularen Kräfte dürfen dann nicht vernachlässigt werden und müssen dem Einfluss der Wärmebewegung, infolge deren die Theilchen sich fortwährend von einander zu entfernen suchen, das Gleichgewicht halten.

Wir können als bewiesen annehmen, dass die moleculare Kraft nur auf sehr geringe Abstände sich merkbar macht, oder dass sie bei Vergrösserung des Abstandes der Theilchen so schnell abnimmt, dass sie auf messbare Entfernungen unmerk-

bar wird. Untersuchungen nach dem Abstand, bei dem sich die Wirkung noch geltend macht, haben noch kein übereinstimmendes Resultat ergeben, kommen jedoch darin überein, dass sie diesen Abstand als sehr gering erkennen lassen. Schon die allgemein angenommene Vorstellung, dass bei Gasen die Anziehung fast ganz fehlt, ist ein Ausdruck für die geringe Grösse dieses Abstandes.

Ferner können wir auch als durch das Experiment vollständig gerechtfertigt die Vorstellung betrachten, dass eine Flüssigkeit, die durchweg dieselbe Temperatur besitzt, überall dieselbe Dichte hat. Erkennen wir auch die Möglichkeit an, dass die Dichte in einer dünnen Schicht an der Oberfläche eine andere ist als mitten in der Flüssigkeit, so lehrt uns doch die Untersuchung, dass die Dicke dieser Schicht zu gering ist, um sie bis jetzt experimentell bestimmen zu können.

Betrachten wir nun die Theilchen einer Flüssigkeit, wie wir es bis jetzt bei Gasen gethan haben, als Massenpunkte, so können wir auch für Flüssigkeiten die Gleichung (6) auf eine Form bringen, die mit der von (10) für Gase vollständig übereinstimmt.

Da wir keinen äusseren Druck annehmen, so haben die X, Y, Z nur Bezug auf diejenigen Kräfte, die auf jeden Massenpunkt durch die anderen vorhandenen ausgeübt werden. Aus unserer anfänglichen Bemerkung — betreffs des geringen Abstandes der molecularen Wirkung — folgt, dass wir für jeden Massenpunkt nur die Theilchen als vorhanden anzunehmen brauchen, die in einer um diesen Punkt beschriebenen Kugel mit sehr kleinem Radius sich befinden. Man nennt diese kleine Kugel gewöhnlich die Wirkungssphäre des betrachteten Punktes und den Abstand, bis auf den sich die moleculare Wirkung merkbar macht, den Radius der Wirkungssphäre.

Aber nach unserer zweiten Bemerkung, dass die Dichte durch die ganze Masse dieselbe ist, folgt dann auch, dass jeder Punkt der Flüssigkeit, um den wir eine solche ganz mit Flüssigkeit gefüllte Kugel zeichnen können, im Gleichgewicht ist. Dies sagt nicht, dass er unter dem Einfluss der Attraction und Wärmebewegung zusammen im Gleichgewicht ist, obschon dies für die Masse im Ganzen der Fall sein wird, sondern allein unter dem Einfluss der Attraction. Mit anderen Worten,

die Kräfte X, Y, Z sind für alle genannten Punkte im Mittel gleich Null. Mithin auch für alle Punkte der Ausdruck $\Sigma(Xx + Yy + Zz)$ gleich Null. Wir finden demnach für die Punkte in einer Flüssigkeit Verhältnisse, welche mit denen bei Gastheilchen die grösste Uebereinstimmung erkennen lassen. Auf die Gastheilchen wirken keine Kräfte, auf die Theilchen innerhalb der Flüssigkeit solche, die einander aufheben. In beiden Fällen wird also die Bewegung ungestört vor sich gehen, so lange keine Zusammenstösse eintreten.

Die Theilchen, für welche die Kräfte gleich Null gesetzt werden können, machen wohl von vorn herein den grössten Theil der Masse aus und es bleiben nur noch solche übrig, für die die molecularen Kräfte durch andere nicht ganz aufgehoben werden. Diese letzteren liegen in der Oberfläche und bilden, was den Raum anbetrifft, den sie einnehmen, eine dünne Schicht von der Dicke des Radius der Wirkungssphäre. Die einzelnen Theilchen werden nach innen gezogen. Zeichnen wir dann wieder um ein derartiges Theilchen die Kugel von der Grösse der Wirkungssphäre, so fällt ein Theil dieser Kugel ausserhalb der Flüssigkeit. In diesem Falle fehlt also ein Theil der Flüssigkeit, die nöthig gewesen wäre, um den Punkt im Gleichgewicht zu halten. Es bleibt also eine Kraft übrig, ebenso gross als die Anziehung, die der Punkt von der fehlenden Masse erfahren würde. Später wollen wir einige Formeln angeben, unter denen diese Kraft dargestellt werden kann, und dann auch, wie dieselbe, die auf ein Oberflächenelement wirkt, sich bei Berücksichtigung der Form der Oberfläche verändert. Vorläufig genügt es, die Richtung der Kraft zu suchen, während wir, um die Gleichheit der Kraft an verschiedenen Punkten der Oberfläche annehmen zu können, uns die Oberfläche kugelförmig denken — die einzige Form, unter der denn auch eine Flüssigkeit, dem Einfluss äusserer Kräfte entzogen, im Gleichgewicht sein kann. Wir bestimmen die Richtung dieser Kraft senkrecht auf die Oberfläche, ohne Rücksicht auf die Form dieser Oberfläche, da die Theilchen einer Flüssigkeit vollkommen leicht beweglich sind. Weil jedoch nicht alle Flüssigkeiten diese Eigenschaft in gleichem Maasse besitzen, schliessen wir diejenigen, die gewissermassen den Uebergang zu dem festen Aggregatzustand bilden, von unserer Betrachtung aus.

Wir gelangen so zu dem Schluss, dass an der Oberfläche einer Flüssigkeit senkrecht nach Innen gerichtete Kräfte wirken. Es ist allerdings richtig, dass die Angriffspunkte dieser Kräfte nicht allein gerade in die Oberfläche fallen, aber die Versetzung derselben in die Oberfläche wird wegen der geringen Dicke der betrachteten Schicht kaum von Einfluss auf das Resultat sein. Somit sind wir bei Flüssigkeiten zu dem gleichen Resultat wie bei den Gasen gelangt. Hier wirken auch innerhalb der Masse keine Kräfte, sondern nur solche senkrecht auf die Oberfläche. Ist N die Grösse dieser molecularen Kraft pro Flächeneinheit, so erhalten wir auch in diesem Falle:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} N v. \tag{12}$$

Hätten wir die Kräfte nicht alle in die Oberfläche versetzt, so würden wir eine Anzahl von normalen Kräften zu betrachten haben, die sich durch die Oberflächenschicht in einer Reihe von parallelen Schichten vertheilen. Wirken in den verschiedenen Schichten die Kräfte N_1, N_2 etc. und schliessen diese Schichten die Volumina v_1, v_2 etc. ein, so bekommen wir:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} \sum_1^n N_n v_n.$$

Nennen wir die Summe von N_1, N_2 etc. N, v das Gesammtvolumen der Flüssigkeit und v_1 das Volumen innerhalb der Oberflächenschicht, so haben wir:

$$\tfrac{3}{2} N v > \Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 > \tfrac{3}{2} N v_1.$$

In allen Fällen, worin v und v_1 nicht merkbar verschieden sind, werden wir uns mit (12) begnügen können.

Als Zwischenzustand zwischen Flüssigkeiten, bei denen wir keinen äusseren Druck annahmen, und Gasen, bei denen wir die molecularen Kräfte fehlen liessen, haben wir den Zustand, in dem beide Factoren vorhanden sind. Wir werden weiter unten sehen, dass dies eigentlich der einzig vorkommende ist. Wir nehmen also allerdings moleculare Anziehung an, aber die Erfahrung lehrt uns, dass diese allein nicht hinreicht, um der Wärmebewegung Widerstand zu leisten. Beiläufig gleicht dieser Zustand, nämlich der von sehr dichten Gasen oder Dämpfen, äusserlich mehr dem der sogenannten

vollkommenen Gasen als dem der Flüssigkeiten, da immer Wände nöthig sind, um den Stoff innerhalb des ihm angewiesenen Raumes festzuhalten.

In diesem Aggregatzustand bezieht sich also:

$$-\Sigma(Xx + Yy + Zz)$$

sowohl auf äussere wie auf innere Kräfte. Suchen wir den Werth dieses Ausdrucks erst, soweit er äussere Kräfte betrifft, so finden wir gerade wie bei Gasen die Summe der Ausdrücke für den äusseren Druck gleich $\frac{3}{2} N v$. Aber auch für die Molecularkräfte muss die Summe der obigen Producte ein Resultat von gleicher Form liefern. Bei Dämpfen wird jedes Theilchen im Innern im Gleichgewicht sein und sehen wir die Theilchen als Massenpunkte an, so wird die Summe der Ausdrücke für die auf die Theilchen wirkenden Kräfte verschwinden. Aber auch bei Dämpfen bleiben gerade so wie bei Flüssigkeiten als wirkende Kräfte allein die übrig, welche auf die Theilchen in der äussersten Schicht ihren Einfluss ausüben. Wir können dieselben wohl ohne Bedenken in diesem Falle als auf die Oberfläche wirkende Kräfte in Rechnung bringen. Sie werden sich als Vermehrung des äusseren Druckes geltend machen. Dieser moleculare Druck, der sich hier zum äusseren addirt, ist sicher viel kleiner, als bei Flüssigkeiten, da die Dichte der Dämpfe sehr viel kleiner ist, als die der Flüssigkeiten. In einem bestimmten Theile der Wirkungssphäre befindet sich also weniger Masse, und da auch bei molecularen Kräften die Anziehung wohl der Masse proportional sein wird, bleibt für jedes Theilchen der Oberflächenschicht nur eine kleine nach innen gerichtete Kraft übrig. Sei der moleculare Druck auf die Flächeneinheit N_1, so wird (6) für Dämpfe:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2}(N + N_1) v. \tag{13}$$

In Gleichung (13) ist der Satz enthalten, dass für die Körper in diesem Zustande das Product aus dem äusseren Druck in das Volumen kleiner ist, als es unter der Voraussetzung, dass wir es mit einem vollkommenen Gas zu thun haben, gefunden wird. Um ein constantes Product zu finden, müssen wir nicht N, sondern $N + N_1$ mit v multipliciren. Die Differenz $N_1 v$ des wahren Products von Druck in Volumen

und des durch den Versuch gelieferten Products kann uns einigermassen auf die Grösse der molecularen Kraft schliessen lassen. Bleibt diese Differenz constant, so würde daraus folgen, dass auch der moleculare Druck bei constanter Temperatur in umgekehrtem Verhältniss zu dem Volumen steht. Wir haben jedoch keinen Grund, à priori diesen Schluss zu machen. Wie wir später sehen werden, ist eher zu erwarten, dass der Druck dem Quadrat der Dichte proportional ist. In diesem Falle wird $N_1 v$ mit der Verminderung des Volumens zunehmen, ein Resultat, das ganz übereinstimmt mit dem Satze, dass bei nicht vollkommenen Gasen das Product von Druck in Volumen bei wachsendem Druck abnimmt.

Ist eine Flüssigkeit einem äusseren Druck unterworfen, der, wie wir wissen, senkrecht auf der Oberfläche überall gleich stark sein muss, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit nicht dem Einfluss der Schwerkraft unterliegt, so wird (6) gerade wie bei Dämpfen auf die Form:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} (N + N_1) v$$

reducirt.

Es muss wohl berücksichtigt werden, dass die Beziehung zwischen N und N_1 in diesem Falle eine ganz andere ist, als bei Dämpfen. Bei Flüssigkeiten ist N_1 (der moleculare Druck) ungleich viel grösser, als N gewöhnlich sein kann. Die geringe Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten bei der Vermehrung des äusseren Druckes um eine Atmosphäre kann uns daher nicht in Erstaunen setzen. Die Druckvermehrung, die die Flüssigkeit dabei erfährt, ist von so geringer Bedeutung, dass man früher meinen konnte, Flüssigkeiten seien incompressibel.

Gleichung (13) gibt eine Beziehung zwischen v und N. Nehmen wir v als Abscisse und N als Ordinate, so erhalten wir, die Temperatur und somit V constant setzend, die unter dem Namen der Isotherme bekannte Curve. Diese Beziehung gilt dann unverändert, wenn wir die Molecüle als Punkte annehmen. Da dies aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, wird (13), um sie auf wirklich vorhandene Stoffe anwenden zu können, einer Correction bedürfen, die wir weiter unten entwickeln werden. Dabei muss sich N_1 als Function von v ergeben. Die Gleichung (13) kann somit als die Grundgleichung der Isotherme betrachtet werden.

Drittes Kapitel.

Analytischer Ausdruck für den molecularen Druck.

Wir gehen nunmehr dazu über, einen analytischen Ausdruck für die Grösse des molecularen Druckes bei einer Gruppe von Theilchen zu entwickeln, die Kräfte, welche in merkbaren Abstände Null sind, auf einander ausüben.

Um einen der Ausdrücke für diese Kraft zu erhalten, werden wir dem von La Place in seiner „Mecanique Céleste" eingeschlagenen Gange folgen.[1])

Zunächst bestimmen wir die Anziehung einer Kugel auf eine unendlich dünne Säule, die senkrecht auf der Oberfläche steht und ausserhalb der Kugel liegt.

Sei (Taf. I Fig. 1) M der Mittelpunkt der gegebenen Kugel, P einer der Punkte, die zu der Flüssigkeitssäule gehören und $PM = r$. Denken wir uns um M eine dünne kugelförmige Schale gelegt, zwischen den Radien u und $u + du$. Ein Element dieser Schale hat den Inhalt:

$$u^2\, du \sin \vartheta \,.\, d\vartheta\, d\omega$$

wo ϑ den Winkel darstellt, den MQ mit MP bildet, und ω den Winkel der Ebene durch MP und MQ mit einer festen Ebene. Nennen wir f den Abstand von Q bis P, so ist:

$$f^2 = r^2 + u^2 - 2ur\cos\vartheta.$$

Bezeichnen wir mit $\varphi(f)$ die Kraft, welche auf das Theilchen in P durch die Masseneinheit in Q ausgeübt wird, so ist $D u^2 du. \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega\, \varphi(f) \cos(f, r)$ die Kraft, die das Element Q längs der Linie, die P mit dem Mittelpunkt verbindet, auf P ausübt, wobei D die Dichte der Kugel bedeutet.

Wenn $\varphi(f)$ die Kraft darstellt, so ist $\int \varphi(f)\, df$ die verrichtete Arbeit und dieses Integral zwischen den Grenzen ∞ und f möge die Form $c - \pi(f)$ annehmen. Hier stellt c die gesammte potentielle Energie dar, die der Punkt P besitzt, wenn er auf unendlichen Abstand von der in Q vorhandenen Masse entfernt ist. $\pi(f)$ ist dann die durch die Annäherung bis auf den Abstand f verloren gegangene potentielle Energie,

---

[1]) Mec. Cél. Tome IV. p. 399.

sodass $c - \pi(f)$ als die noch für den Punkt P durch den Einfluss der Masseneinheit in Q vorhandene Menge zu betrachten ist.

Hat f einen merklichen Werth, so ist $c - \pi(f)$ gerade so gross wie bei unendlichem Abstand, also $\pi(f)$ gleich Null.

$$D u^2 du \sin\vartheta . d\vartheta . d\omega \{c - \pi(f)\}$$

stellt somit die potentielle Energie dar, die P durch das Vorhandensein von Q besitzt. Differentiren wir diesen Ausdruck nach r, so erhalten wir die Grösse der Kraft nach dieser Richtung, wovon man sich auch im Hinblick auf die Gleichheit von $\cos(f,r)$ und df/dr überzeugen kann.

Integriren wir nun zunächst nach ω, so gibt das Resultat die potentielle Energie von P, herrührend von einem durch Q gehenden Ring, der senkrecht auf der Linie MP steht. In diesem Falle sind die Grenzen $\omega = o$ und $\omega = 2\pi$. Das Integral erhält die Form:

$$2\pi D u^2 du \sin\vartheta \, d\vartheta \, \{c - \pi(f)\}.$$

Dieser Ausdruck ist nun weiter nach ϑ zu integriren. Das erste Glied gibt zwischen $\vartheta = o$ und $\vartheta = \pi$ den Werth $4c\pi D u^2 du$. Das zweite Glied kann mit Hülfe von $\sin\vartheta . d\vartheta = f.df/ru$, wie aus der Differentiation von $f^2 = r^2 + u^2 - 2ru\cos\vartheta$ erhellt, auf die Form gebracht werden:

$$-2\pi D \frac{u^2 . du}{u . r} \int f . df \pi(f).$$

Wir haben dann als Grenzen von f:

für $\vartheta = o$; $f = r - u$; für $\vartheta = 180^0$; $f = r + u$.

Sei $\int - f.df.\pi(f) = \psi(f)$, so muss $\psi(f)$ die Eigenschaft haben, für endliche Werthe von f gleich Null zu werden; und das Integral, das die Grösse der noch vorhandenen potentiellen Energie angibt, welche P unter dem Einfluss der kugelförmigen Schale besitzt, hat die Form:

$$4\pi c D u^2 du + 2\pi D \frac{u}{r} du \{\psi(r+u) - \psi(r-u)\}.$$

Diese Function werden wir nun nach r zu differentiren haben, um die Grösse der Anziehung nach r zu finden, welche, wie leicht einzusehen, zugleich die resultirende Anziehung liefert.

Indessen, wenn wir nach der Differentiation den Ausdruck wieder nach r integriren, um die Attraction zu finden, die auf

das Flüssigkeitssäulchen insgesammt ausgeübt wird, werden wir natürlich dieselbe Function wieder erhalten. Offenbar muss hierbei dasselbe überall gleiche Dichte haben, was La Place stets bei seinen Entwickelungen vorauszusetzen scheint. Fängt das Flüssigkeitssäulchen auf einem Abstand b von M an gerechnet an, so muss für $r = b$ die Attraction gleich Null sein. Infolge dessen wird die Attraction, die eine Säule von gleicher Dichte mit einer Höhe $r - b$ von der Flüssigkeitsschale erleidet, gleich:

$$2\pi D \frac{u}{r} du \{\psi(r+u) - \psi(r-u)\}$$

$$- 2\pi D \frac{u}{b} du \{\psi(b+u) - \psi(b-u)\}.$$

Besitzt die Säule eine endliche Höhe, so werden wir $\psi(r-b) = o$ setzen können, doch ebenso dann auch um so eher $\psi(r+u)$, $\psi(b+u)$, $\psi(r-u)$. Es bleibt dann für die Attraction allein übrig:

$$2\pi D \frac{u}{b} du \psi(b-u).$$

Und auch dieser Ausdruck hat nur dann noch einen Werth, wenn $b - u$ äusserst klein ist.

Um endlich die Attraction der ganzen Kugel zu finden, muss der Ausdruck noch nach u integrirt werden. Nehmen wir an, dass das Flüssigkeitssäulchen gerade auf der Kugel ruht, so werden die Grenzen $u = o$ und $u = b$ und somit der Ausdruck für die Gesammtattraction:

$$\frac{2\pi}{b} \int_0^b D u \, du \, \psi(b-u).$$

Ist D konstant, so kann man es vor das Integralzeichen setzen und erhält dann:

$$\frac{2\pi D}{b} \int_0^b u \, du \, \psi(b-u).$$

Bei einer Kugel von nicht gleichmässiger Dichte soll dieselbe wenigstens in einer concentrischen Schale constant sein, sodass wir erst jetzt eine mögliche Aenderung in der Dichte zu berücksichtigen haben. Zufolge einer früheren Bemerkung sind wir berechtigt, für variable Dichte dieselbe bei einer im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit gleich $D\{1 - f(b-u)\}$

zu setzen, wo $f(b-u)$ die Eigenschaft hat, für endliche Werthe von $b-u$ gleich Null zu werden.

Substituiren wir im letzten Integral z für $b-u$, so erhalten wir die Form:

$$2\pi D \int_0^b \frac{b-z}{b} dz\, \psi(z)$$

oder sobald wir die Dichte des Flüssigkeitssäulchens nicht gleich 1, sondern auch gleich D setzen:

$$2\pi D^2 \int_0^b \frac{b-z}{b} dz\, \psi(z).$$

Dieses Integral zerfällt in:

$$2\pi D^2 \int_0^b \psi(z)\, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^b z\, dz\, \psi(z).$$

Lassen wir die oberste Grenze ins Unendliche wachsen, so können wir schreiben:

$$2\pi D^2 \int_0^\infty \psi(z)\, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^\infty z\, dz\, \psi(z).$$

In dieser Form scheint die Anziehung, die ein derartiges dünnes Flüssigkeitssäulchen von einer Kugel erfährt, aus zwei Ausdrücken zu bestehen, von denen der eine unabhängig ist von der Grösse der anziehenden Kugel und der andere einen Werth hat umgekehrt proportional dem Radius der Kugel, somit darstellbar durch die Form:

$$K - \frac{H}{b}.$$

Die Bedeutung von K ist leicht festzusetzen. Nehmen wir $b = \infty$, so ist K die Anziehung, die eine unendlich dünne Säule erleidet, welche auf einer durch eine ebene Oberfläche begrenzten Flüssigkeit ruht. Es wird dann H/b gleich sein der Anziehung, die eine Flüssigkeitsmenge ausübt, welche man zwischen die ebene Oberfläche und diejenige der Kugel gebracht denken kann.

Offenbar ist H ungleich kleiner als K. Denn es muss jedes der Elemente, aus denen K zusammengesetzt ist, um ein

entsprechendes Element von H zu liefern, mit z multiplicirt werden. Aber nur für sehr kleine Werthe von z hat $\psi(z)$ einen endlichen Werth und gerade für die grössten Werthe von z, die noch mit in Rechnung kommen, ist $\psi(z)$ am kleinsten. Besonders zu bemerken ist noch, dass:

$$K - \frac{H}{b}$$

auch die Anziehung darstellt, die nur ein Theil der Kugel auf die Flüssigkeitssäule ausübt; und zwar der Theil, der an der Säule liegt und in seiner Ausdehnung den Radius der Attractionssphäre übertrifft.

Wir gehen nun dazu über, die Anziehung zu finden, die auf ein unendlich dünnes Flüssigkeitssäulchen, innerhalb der Masse, und mit dem einen Ende auf der kugelförmigen Oberfläche ruhend, ausgeübt wird.

Wir bestimmen zu dem Ende die Anziehung auf $a\,b$ (Taf. I Fig. 2) von einer Masse, deren einer Theil unterhalb $p\,q$ liegt, während der andere sich zwischen $p\,q$ und einer in Bezug auf $p\,q$ der ursprünglichen Kugeloberfläche symmetrischen Oberfläche befindet. Ist von den zwei Punkten c und d der eine das Spiegelbild des anderen, befinden sich somit beide in einer zu $a\,b$ parallelen Linie, der eine soviel unter a, wie der andere darüber, so wird durch beide $a\,b$ gleichviel nach unten gezogen. Den Beweis dazu liefert Fig. 3 (Taf. I), wenn wir beachten, dass der Theil $a\,f$ der unendlich dünnen Säule, $da\,df \parallel ac$, durch d nicht nach unten gezogen wird. Der durch den Punkt c angezogene Theil der Säule $a\,b$ liegt also in Bezug auf diesen Punkt gerade so, wie dies mit dem durch d angezogenen Theil der Säule der Fall ist.

Hiernach ist also die Anziehung einer kugelförmig ausgehöhlten Flüssigkeitsmasse auf ein Säulchen, das ausserhalb der Masse senkrecht auf der Oberfläche steht, um soviel grösser als K, als die Anziehung der Kugel allein kleiner als K ist. Und da, um die Säule im Gleichgewicht zu erhalten, das Anfüllen der Aushöhlung nöthig und hinreichend ist, wird auch die Anziehung einer Kugel auf ein in der genannten Weise innerhalb gelegenes Säulchen gleich sein:

$$K + \frac{H}{b}.$$

Um endlich den Ausdruck für die Kraft zu finden, mit der ein unendlich dünnes, innerhalb einer Flüssigkeit gelegenes Säulchen, das senkrecht auf der Oberfläche steht, nach innen bei einer willkürlichen Form der Oberfläche gezogen wird, kann man in folgender Weise verfahren.

Denken wir uns durch den Punkt, in dem die Flüssigkeitssäule die Oberfläche berührt, eine Tangentialebene an die Oberfläche gelegt, dann ist die Kraft, mit der das Säulchen nach der Flüssigkeitsmasse gezogen wird, gleich K, im Fall die Masse den gesammten Raum auf der einen Seite der Tangentialebene anfüllt. Es kommt nun also noch darauf an, die Anziehung zu finden, die durch den Theil der Flüssigkeitsmasse, der zwischen der Tangentialebene und der Oberfläche liegt, oder im Fall der Convexität der Oberfläche fehlt, ausgeübt wird. Dazu denken wir durch die Normale auf die Oberfläche zwei Ebenen gelegt, unter dem unendlich kleinen Winkel $d\vartheta$. Dieser Winkel schneidet aus der anziehenden Masse einen Theil aus, der gleich gesetzt werden kann einem Stück, das aus einer auf der einen Seite durch die Tangentialebene, und auf der anderen Seite durch eine kugelförmige Oberfläche begrenzten Flüssigkeitsmasse weggenommen wird, wobei der Radius der Kugel dem Krümmungsradius des Durchschnitts, den eine der Ebenen des Winkels mit der Oberfläche der Flüssigkeit macht, gleich gesetzt wird.

Rechnen wir den Winkel ϑ von einem der Hauptschnitte der Oberfläche und nennen die beiden Hauptkrümmungsradien R und R_1, so wird der Werth des Krümmungsradius für die Ebene, die den Winkel ϑ bildet, aus der Formel:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{\cos^2\vartheta}{R} + \frac{\sin^2\vartheta}{R_1}$$

gefunden.

Ist H/ϱ die Anziehung, die auf die Flüssigkeitssäule durch den gesammten Raum zwischen der Tangentialebene und der Oberfläche der Kugel mit dem Radius ϱ ausgeübt wird, so wird $H/\varrho \,.\, d\vartheta/2\pi$ die Anziehung durch den in dem unendlich kleinen Winkel gelegenen Theil darstellen, und somit ist die gesammte Anziehung:

$$\int_0^{2\pi} \frac{H}{\varrho}\frac{d\vartheta}{2\pi} = \frac{H}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(\frac{\cos^2\vartheta}{R} + \frac{\sin^2\vartheta}{R_1}\right) d\vartheta = \frac{H}{2}\left\{\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right\}.$$

Folglich nimmt die Attraction schliesslich den Ausdruck an:

$$K + \frac{H}{2}\left\{\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right\}.$$

Hier ist derjenige Krummungsradius negativ zu nehmen, der zu einem für den Beobachter nach aussen concaven Durchschnitt der Flüssigkeitsmasse gehört.

Wir wollen zur Berechnung des molecularen Drucks, der durch eine Anzahl einander anziehender Theilchen auf die Oberfläche ausgeübt wird, noch einen zweiten Weg einschlagen.

Dazu bestimmen wir die Anziehung, die Punkt P (Taf. I Fig. 4) durch eine darüber gesetzte Flüssigkeitsmasse erleidet. Die Masse selbst vertheilen wir in parallele Schichten. Ziehen wir aus dem Fusspunkte des von P auf eine dieser Schichten gefällten Lothes eine Linie nach einem Flüssigkeitstheilchen Q in eben dieser Schicht, deren Länge durch u dargestellt werde, so können wir das durch dieses Theilchen eingenommene Raumelement $udu\ d\omega\ dx$, wo dx die Dicke der Schicht bedeutet, gleichsetzen. Oder nennen wir ϑ den Winkel, den PQ mit der Senkrechten macht und setzen $PQ = f$, sodass $u = x \operatorname{tg} \vartheta$ und $du = x\,.\,d\vartheta/\cos^2\vartheta$, so wird das Raumelement:

$$dx\,.\,x \operatorname{tg}\vartheta\, x \frac{d\vartheta}{\cos^2\vartheta}\, d\omega.$$

Ist die Kräftefunction[1]) wieder $\varphi\ (f)$, so ist die Anziehung, die auf P in einer auf der betrachteten Schicht senkrechten Richtung von Q ausgeübt wird (die Dichte lassen wir als constant ausser Betracht):

$$d\omega\, dx\,.\,x \operatorname{tg}\vartheta\, x \frac{d\vartheta}{\cos^2\vartheta}\, \varphi\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right).\cos\vartheta,$$

oder:

$$dx\,.\,x^2 d\frac{1}{\cos\vartheta}\, \varphi\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right) d\omega.$$

Integriren wir nach ω zwischen $\omega = 0$ bis $\omega = 2\pi$, so finden wir für die Anziehung des durch Q gehenden Ringes:

$$2\pi\, x^2\, dx\, d\frac{1}{\cos\vartheta}\, \varphi\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right).$$

---

[1]) Das Wort Kräftefunction ist hier in einer etwas anderen Bedeutung, wie gewöhnlich bei Clausius, gebraucht, wo es mit der Arbeit in engem Zusammenhang steht. Es bezeichnet hier die Art der Wirkung der Kraft.

Um die Anziehung der ganzen Schicht zu erhalten, müssen wir, x constant lassend, nach ϑ integriren, und zwar zwischen: $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, oder: $\frac{x}{\cos\vartheta} = x$, und: $\frac{x}{\cos\vartheta} = \infty$, wir bekommen dann:

$$2\pi\, x\, dx \int_x^\infty \varphi\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right) d\left(\frac{x}{\cos\vartheta}\right).$$

Führen wir analog wie oben $\int \varphi(x)\, dx = C - \pi(x)$ ein, so wird die Anziehung der ganzen Schicht $2\pi x dx \,.\, \pi(x)$.

Für endliche Werthe von x, verschwindet $\pi(x)$.

Um die Anziehung einer Flüssigkeitssäule auf P zu finden, müssen wir:

$$2\pi \int_x^\infty x\, \pi(x)\, dx$$

suchen.

Wir setzen wieder $\int x \,.\, \pi(x)\, dx$ gleich $c_1 - \psi(x)$ und bekommen dann $2\pi\, \psi(x)$, wobei der Function $\psi(x)$ wiederum die Eigenschaft ertheilt wird, für endliche Werthe von x gleich Null zu werden. Es erhellt hieraus die Bedeutung von $\psi(x)$ in einer anderen Weise wie früher. Diese Function stellt nämlich die Kräftefunction dar für Flüssigkeitstheilchen in einem Abstand x über einem durch eine ebene Fläche begrenzten Flüssigkeitscylinder. Da die Theile des Cylinders, die von dem angezogenen Theilchen weiter als der Radius der Wirkungssphäre entfernt sind, keine Wirkung ausüben, erscheint $\psi(x)$ auch als die Kräftefunction für ein Theilchen unter dem Einfluss einer Flüssigkeit, die ein kugelförmiges Segment der Wirkungssphäre von einem Abstand x vom angezogenen Theilchen an ausfüllt.

Machen wir von dieser Bemerkung zur Bestimmung der Anziehung, mit welcher ein unendlich dünnes Flüssigkeitssäulchen nach innen durch eine von einer ebenen Fläche begrenzten Flüssigkeit gezogen wird, Gebrauch.

Wir nehmen einen Theil dieser Säule von der Dicke dx, wobei x den Abstand angibt, in dem dieses Theilchen sich unter der Oberfläche befindet. Um diesen Punkt als Mittelpunkt construiren wir die Wirkungssphäre, und wird, sofern x

kleiner als der Radius dieser Kugel ist, die Sphäre zum Theil ausserhalb der Flüssigkeit liegen. Offenbar folgt daraus, dass die Kraft, womit dieser Theil der Flüssigkeit nach innen gezogen wird, $2\pi\psi(x)dx$ gleich ist. Für die ganze Säule finden wir dann wie früher:

$$2\pi\int_0^\infty \psi(x)\,dx = K.$$

Auch für jedes Element des Integrals:

$$2\pi\int \frac{x}{b}\;\psi(x)\,dx,$$

das für den Fall einer kugelförmigen Oberfläche dem $2\pi\int\psi(x)dx$ zugefügt werden muss, um den molecularen Druck auszudrücken, können wir eine Bedeutung finden.

Beschreiben wir nämlich um P (Taf. I Fig. 5), einem Theilchen der Oberflächenschicht, die Wirkungssphäre, so ist wieder leicht einzusehen, dass P durch eine Kraft gleich der, welche die Flüssigkeit in dem leeren Theil der Wirkungssphäre ausüben würde, nach Innen gezogen wird. Die Kraft des kugelförmigen Segmentes in diesem Falle kennen wir gleich $2\pi\psi(a)$, wo a der Abstand des Punktes P von der Tangentialebene ist. Wir werden nun zeigen, dass $2\pi(a/b)\psi(a)$ die Kraft ist, die der übrige Theil des leeren Raumes der Wirkungssphäre ausüben würde, wenn er mit Flüssigkeit gefüllt wäre.

Construiren wir eine Kugelschale zwischen u und $u+du$, so nimmt dieselbe, soweit sie zwischen der Tangentialebene und der Kugeloberfläche der Flüssigkeit bleibt, einen Raum ein gleich $2\pi\, u\, du\,(b - b\cos\varphi)$. Hier ist b der Radius der Kugel und φ der Winkel des Radius durch P mit einer Linie, die man aus dem Mittelpunkt nach dem Punkt zieht, wo die Kugelschale durch die Oberfläche der Flüssigkeit geht. Für $b - b\cos\varphi$ finden wir leicht den Werth $(u^2 - a^2)/2(b-a)$ aus dem Dreieck, welches u, $b-a$ und b zu Seiten hat. Es ist dann:

$$u^2 = b^2 + (b-a)^2 - 2b(b-a)\cos\varphi,$$

oder:

$$u^2 - a^2 = (b^2 - a^2) + (b-a)^2 - 2b(b-a)\cos\varphi,$$
$$u^2 - a^2 = (b-a)\{2b - 2b\cos\varphi\}.$$

Setzen wir nun die Menge potentieller Energie, die eine Flüssigkeit durch die Annäherung von einem unendlichen Abstand bis zum Abstand u verliert, wieder wie oben gleich $\pi(u)$, so ist die Menge für den Theil der Kugelschale zwischen der Oberfläche und der Tangentialfläche:

$$2\pi u\, du \frac{u^2 - a^2}{2(b-a)} \pi(u).$$

Da a im Vergleich mit b sehr klein ist, werden wir den letzten Ausdruck nicht merkbar vergrössern, indem wir ihn zu:

$$2\pi u\, du \frac{u^2 - a^2}{2b} \pi(u)$$

vereinfachen.

Diese Grösse nach a differentirt, stellt mit dem umgekehrten Zeichen die anziehende Kraft, die a von dem genannten Theil der kugelförmigen Schale erfährt, dar. Dieselbe beträgt somit:

$$2\pi u \frac{a}{b} \pi(u)\, du.$$

Um nun die Kraft zu finden, die der gesammte Raum zwischen Tangentialebene und Oberfläche ausübt, ist der letzte Ausdruck nach u zwischen $u = a$ und $u = \infty$ zu integriren, und da $\psi(\infty) = 0$, so erhalten wir:

$$2\pi \frac{a}{b} \psi(a),$$

wenn wir wie oben $\int u\,\pi(u)\, du = c_1 - \psi(u)$ setzen.

Für das unendlich dünne Säulchen, wovon P ein Theil ist, wird dann die Anziehung:

$$2\pi \int_0^\infty \frac{x}{b} \cdot \psi(x)\, dx.$$

Die Grösse von K ist für Flüssigkeiten bis jetzt nicht bekannt. Wir werden sie für Wasser weiter unten auf einige Tausend Atmosphären schätzen lernen. Der Werth von H dagegen ist schon zu wiederholten Malen der Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Die Schwierigkeit der Bestimmung von K liegt darin, dass die Gestalt einer Flüssigkeit von dieser Grösse ganz unabhängig ist. Sie bestimmt im Verein mit der Wärmebewegung das Volumen, wie bei einem vollkommenen Gas das Volumen durch den äusseren Druck

und die Wärmebewegung bestimmt wird. Die Form der Flüssigkeit hängt, abgesehen von äusseren Kräften, von H ab, wie aus dem Ausdruck für den molecularen Druck, in dem sie mit $\frac{1}{2}(1/R + 1/R_1)$ multiplicirt vorkommt, erhellt. Diese Grösse trägt auch wohl etwas zu dem Volumen bei; jedoch ist der Einfluss in dieser Hinsicht von wenig Belang, da sie, wie aus dem Vorhergehenden folgt, selbst sehr klein ist. Indem wir die Art, wie ihr Betrag durch experimentelle Untersuchungen auf dem Gebiet der Capillarität bestimmt worden ist, als bekannt voraussetzen, begnügen wir uns, den Werth von H für Wasser anzugeben. Derselbe beträgt pro Quadratmillimeter 16,4 mg und addirt sich zu dem normalen Druck K auf die in der Grenzschicht gelegene Flüssigkeit, gerade wie es ein elastisches Häutchen auf eine von ihr eingeschlossene vollkommen bewegliche Masse von Molecülen thun würde, wenn in derselben eine derartige Spannung vorhanden wäre, dass ein Streifen von der Breite eines Millimeters mit einer Kraft von 8,2 mg gleichsam einzuschrumpfen sich bestrebte.

Für eine kugelförmige Flüssigkeitsmasse wird dies aus Folgendem klar. Denken wir uns einen grössten Kreis als Durchschnitt, und lassen die Kraft, mit der ein Streifen von einem Millimeter Breite in einer auf die Peripherie senkrechten Richtung nach innen drückt, durch α dargestellt sein, so wird also die oberste Hälfte der kugelförmigen Oberfläche durch die andere mit einer Kraft von $2\pi r \alpha$ mg nach unten gezogen.

Sei σ der dadurch auf den Innenraum der Kugel pro Quadratmillimeter ausgeübte Druck, so beträgt der Gesammtdruck für die halbe Kugel in einer auf die Fläche des grössten Kreises senkrechten Richtung $\pi r^2 \sigma$ mg.

Infolge dessen ist:

$$2\pi r \alpha = \pi r^2 \sigma,$$

oder:
$$\frac{2\alpha}{r} = \sigma = \frac{H}{r}, \text{ oder: } H = 2\alpha.$$

Für eine Oberfläche von beliebiger Form würden wir in analoger Weise zu demselben Resultate gelangen.

Man hüte sich jedoch, die Oberflächenschicht in jeder Beziehung mit einer elastischen Haut zu vergleichen. Sie

weicht schon insofern davon ab, als ihre Spannung für dieselbe Flüssigkeit bei unveränderter Temperatur unveränderlich ist, unbeschadet der Vergrösserung oder Verkleinerung der Oberfläche. Bei der Vergrösserung der Oberfläche kommen Molecüle aus dem Innern auf der Oberfläche zum Vorschein; bei der Verkleinerung werden Molecüle von aussen nach innen gebracht. Im Verhältniss zur Schwerkraft ist die Grösse H sehr bedeutend; ein Quadratmillimeter der Oberflächenschicht umfasst doch bei der geringen Dicke derselben so wenig Stoff, dass wir 16,4 mg als sehr gross betrachten müssen. Daher auch bei sehr geringen Flüssigkeitsmassen, z. B. dünnen Flüssigkeitsplatten, die Schwerkraft ausser Acht gelassen werden kann.

Bei sehr grossen Flüssigkeitsmassen dagegen ist die Schwerkraft offenbar gegenüber dem molecularen durch die Grösse H dargestellten Druck sehr gross. So nimmt ein grosser Quecksilbertropfen auf einer Glasplatte nicht die Kugelform an, wie eine Flüssigkeit ohne den Einfluss der Schwerkraft thun müsste.

Wir haben nun noch den Ausdruck:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = - \Sigma \tfrac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$$

für eine der Schwerkraft unterworfene Flüssigkeitsmasse abzuleiten, und zwar in der Voraussetzung, dass der die Unterlage bildende Körper keinen anderen Einfluss ausübt, als sie zu tragen.

In diesem Falle wirken also auf die Oberfläche der moleculare Druck, und durch die gesammte Masse die Schwerkraft. Nun ist der normale Druck nicht constant, sondern nimmt mit der Tiefe zu. Sind R und R_1 die Hauptkrümmungsradien des höchsten Punktes der Flüssigkeit im Abstand h von der horizontalen Ebene, und beträgt hier der Druck:

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right),$$

so wird in einer Schicht von der Höhe z der Druck sein:

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D(h - z),$$

wo D die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

Längs des Umkreises dieser Schicht müssen also die Hauptkrümmungsradien ϱ und ϱ_1 der folgenden Bedingung entsprechen:

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1}\right) = K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D\,(h - z).$$

Wir müssen somit für den normalen Druck im Allgemeinen das zweite Glied der letzten Gleichung in Rechnung bringen. Für die Schwerkraft haben die Ausdrücke, die hierdurch unter das Σ geliefert werden, falls wir mit S einen Durchschnitt in der Höhe z bezeichnen, die Form:

$$D z S d z.$$

Wir können somit für die betrachtete Masse setzen:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{2}\int r \cos(N,r) d O \left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D\,(h - z)\right\}$$
$$+ \tfrac{1}{2} D \int z\, S\, d z.$$

Nach der früher gegebenen Methode hat die Bestimmung von:

$$\int r \cos(N,r) d O \left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)\right\},$$

wegen der Constanz von K, H, R und R_1 keine Schwierigkeit. Wir finden dafür:

$$3\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)\right\} v,$$

wo v das Volumen ist.

Auch der Werth von:

$$\int z\, S\, d z$$

ist leicht zu bestimmen. Ist z_1 die Ordinate des Schwerpunktes, so ergiebt sich dafür $z_1\, v$.

Es handelt sich nun noch um:

$$\int r \cos\ (N,r)\, d O\, (h - z).$$

Wir nehmen wieder einen Satz von Green zu Hülfe. Seien L und G Functionen der Coordinaten der Punkte eines abgeschlossenen Raumes, so ist:

$$\int G \frac{d L}{d n} d O = \int G\, \Delta^2 L\, d k + \int \frac{d G}{d g} \cdot \frac{d L}{d l} \cos \delta \,.\, d k,$$

G und L sind Functionen von xyz, und ist im ersten Glied über die gesammte Oberfläche eines bestimmten Raumes, und im zweiten Glied über alle Punkte eben desselben Raumes zu integriren.

dL/dn ist der Differentialquotient von L nach der Normalen auf die Oberfläche des abgeschlossenen Raumes, und dL/dl und dG/dg sind die Differentialquotienten der Functionen G und L nach der Richtung der Normalen auf die Ebenen $L = C$ und $G = C'$; während δ den Winkel zwischen den letztgenannten Normalen bedeutet. Früher sahen wir, dass $r\cos(N, r)$ gleich $\frac{1}{2}d(r^2)/dn$ war; somit können wir das betrachtete Integral schreiben:

$$\frac{1}{2}\int \frac{d(r^2)}{dn}(h - z)\,dO.$$

Um nun den betreffenden Satz auf unser Integral anwenden zu können, setzen wir $(h - z)$ für G und r^2 für L, und da:

$$\Delta^2 r^2 = 6, \quad \frac{dG}{dg} = -1, \quad \frac{dL}{dl} = 2r \text{ und } \cos\delta = \frac{z}{r},$$

so wird:

$$\frac{1}{2}\int \frac{d(r^2)}{dn}(h - z)\,dO = \frac{1}{2}\int 6\,(h - z)\,dk - \frac{1}{2}\int 2z\,dk.$$

Mit Substitution dieser Werthe erhalten wir für $\Sigma\frac{1}{2}mV^2$:

$$\frac{3}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)\right\} + \frac{3}{2}D\int (h - z)\,dk,$$

und ist z_1 wieder die Ordinate des Schwerpunktes:

$$\Sigma\frac{1}{2}mV^2 = \frac{3}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D(h - z_1)\right\}.$$

Sind ϱ und ϱ_1 die Hauptkrümmungsradien im Umkreis der durch den Schwerpunkt gehenden Schicht, so wird:

$$(\alpha) \qquad \Sigma\frac{1}{2}mV^2 = \frac{3}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1}\right)\right\}.$$

Hieraus sehen wir, dass, was den Volumen betrifft, der Einfluss der Schwerkraft ganz von derselben Ordnung ist, wie der der molecularen Constante H und umgekehrt.

Wir fanden bei der Ableitung der Formel von Clausius, dass allgemein

$$\Sigma\frac{1}{2}mV_x^2 = -\frac{1}{2}\Sigma Xx \text{ ist.}$$

Man könnte nun meinen, da die Schwerkraft nur in verticaler Richtung wirkt, V_z^2 sei grösser als V_x^2 und V_y^2. Bei einem festen Körper ist dies wohl auch bestimmt der Fall. Jedoch bei einer Flüssigkeit ist durch die Annahme, dass ein Druck, den irgend ein Theilchen erleidet, mit gleicher Stärke nach allen Richtungen fortgepflanzt wird, schon die Gleichheit von V_z^2 mit V_x^2 ausgesprochen.

Um einem noch möglichen Zweifel zu begegnen, wollen wir den Werth von $\frac{1}{2}\Sigma m V_z^2$ berechnen. Umgekehrt kann man das Folgende auch als eine einfache und mehr ins Auge fallende Ableitungsart von Formel (α) betrachten. Gerade wie oben, theilen wir die auf die Flüssigkeit wirkenden Kräfte in solche, die auf die Oberfläche und solche, die durch die ganze Masse wirken; aber für die längs der Oberfläche dürfen wir nur die verticale Componente in Anrechnung bringen. Somit haben wir für ein Element der Oberfläche eine Kraft gleich:

$$dO\left\{K+\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right)+D(h-z)\right\}\cos(z,N)$$

und hieraus:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}mV_z^2=\tfrac{1}{2}\int z\,dO\cos(z,N)\left\{K+\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right)+D(h-z)\right\}$$
$$+\tfrac{1}{2}D\int z\,S\,dz.$$

Da nun $dO\cos(N,z)$ die Projection von dO auf die Horizontalebene vorstellt, so können wir, indem wir diese Projection dU nennen, den Werth des zweiten Gliedes der letzten Gleichung aus einem Ausdruck für $\int z\,dU$ und $\int z^2\,dU$ bekommen, wobei wir diejenigen Projectionen, die zur unteren Fläche des Körpers gehören, als negativ betrachten. Jedes Element von $\int z\,dU$ stellt einen elementaren Cylinder dar; mithin ist der Werth dieses Integrals gleich dem Volumen der Flüssigkeit. Ein Element von $\int z^2 dU$ wollen wir durch $z^2\Delta U$ wiedergeben. Sei die oberste Ordinale des Oberflächenelements, dessen Projection ΔU ist, z_2, und die unterste z_3, so kann man $\int z^2\,dU$ als die Grenze betrachten, die sich $\Sigma(z_2{}^2-z_3{}^2)\Delta U$ nähert. Diese ist gleich:

$$2\,\Sigma(z_2-z_3)\,\Delta U\,\frac{z_2+z_3}{2}.$$



Hier stellt $(z_2 - z_3)\,\varDelta U$ unter dem Σ einen elementaren der vor, in dem wir den Körper vertheilt denken können, $(z_2 + z_3)/2$ den Abstand des Schwerpunktes dieses Cylin über der Horizontalebene. Infolge dessen ist:

$$\int z^2 dU = 2vz_1.$$

Durch Substitution der gefundenen Werthe finden $\frac{1}{2}\Sigma m V^2$:

$$\tfrac{1}{2}v\left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1}\right)\right\}.$$

Somit:

$$\Sigma m V_z^2 = \tfrac{1}{3}\Sigma m V^2.$$

Dieses Resultat zeigt, wie leicht einzusehen, dass bei Flüssigkeiten, gerade wie bei Gasen, keine Richtung für die Bewegung der Molecüle den Vorzug hat, auch selbst dann nicht, wenn Kräfte in einer bestimmten Richtung wirken.

Viertes Kapitel.

Ueber die potentielle Energie einer Flüssigkeit.

Solange zwischen zwei einander anziehenden Theilchen noch irgend ein Abstand besteht, ist auch noch potentielle Energie vorhanden. Wir können die Menge derselben dadurch am besten ausdrücken, dass wir von der Menge bei einem bestimmten Abstand diejenige abziehen, welche mit der zur Zurückführung des angezogenen Punktes von dem kleineren Abstand auf den ersteren erforderlichen äquivalent ist. Steht ein anderes Hinderniss der weiteren Annäherung im Wege, so muss doch die Menge der potentiellen Energie als vorhanden betrachtet werden, ebenso wie ein auf ein höheres Niveau, etwa eine horizontale Ebene ohne Reibung, gesetztes Gewicht dieselbe potentielle Energie besitzt, als wenn es sich frei im Raum befände. Dasselbe gilt, falls das Hinderniss in einer unaufhörlichen Bewegung elastischer Körper, wie bei einem auf einem Kolben über einer abgeschlossenen Gasmasse aufgestellten Gewicht, besteht. Somit sind auch derartige Gewichte, sowohl wenn sie auf einer Fläche ruhen, als wenn sie durch sich bewegende Körper aufgehalten werden, im Gleich-

gewicht. Man kann also nicht von einem im Gleichgewicht befindlichen Theilchen sagen, es habe keine potentielle Energie, eben weil es im Gleichgewicht ist. Ein Massenpunkt in einer homogenen kugelförmigen Schale ist im Gleichgewicht, wenn die Kraft umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung wirkt; auf das Theilchen wirkt keine Kraft und doch hat dieselbe in Bezug auf die Theilchen der Schale potentielle Energie. Gerade so ist ein electrisches Theilchen innerhalb eines Leiters im Gleichgewicht, aber doch haben die Punkte innerhalb des Leiters potentielle Energie. In den beiden letztgenannten Fällen ist das Potential nicht Null, sondern constant, und es wirkt keine Kraft auf das Theilchen, nicht aus Mangel an potentieller Energie, sondern weil die Grösse derselben für alle möglichen Punkte dieselbe bleibt. Dasselbe ist der Fall mit einem Molecül innerhalb einer Flüssigkeit. Auch hier ist die Kraft gleich Null, da die Menge potentieller Energie bei der Verschiebung der Theilchen, wenn sie nur innerhalb der Oberfläche bleiben, constant ist. Auch hier haben wir sich anziehende Theilchen, zwischen denen noch gewisse Abstände bestehen. Die Wärmebewegung hindert wohl die weitere Annäherung, ist aber bei der potentiellen Energie ausser Rechnung zu lassen. Nur wenn eine abstossende Kraft die Annäherung nicht gestattete, dann würde die Menge nicht allein aus der Kenntniss des Abstandes und der anziehenden Kraft berechnet werden können und selbst für den Fall, dass die Kräftefunction für die abstossende und für die anziehende Kraft dieselbe wäre, würde keine potentielle Energie vorhanden sein.

Sollen wir für eine Anzahl sich anziehender Theilchen die Menge der potentiellen Energie angeben, dann muss dieselbe für jedes besonders bekannt sein; die Summe davon giebt offenbar das Doppelte der gesuchten Grösse an. So hat man z. B bei der Berechnung der potentiellen Energie für das Theilchen a auch das Theilchen b herangezogen. Und umgekehrt hat man für b auch a in Rechnung gebracht, und somit den nur einmal zu rechnenden Betrag doppelt gezählt. Mit anderen Worten, wir suchen die Hälfte von dem zu bekommen, was man in der Electricitätslehre das Potential einer Masse auf sich selber nennt, analytisch dargestellt durch:

$$\frac{1}{2}\int \varrho\, dk\, V,$$

wobei V der Werth des Potentials auf die Masseneinheit im Raumelement dk und ϱ die Dichte ist.

Stellen wir nun zuerst den Werth des Potentials für ein Theilchen innerhalb der Flüssigkeit fest. Offenbar ist er für alle Theilchen gleich gross. Für jedes dieser Theilchen haben allein diejenigen potentielle Energie verloren, die in der Wirkungssphäre liegen; die anderen kann man für den Punkt als noch in unendlicher Entfernung liegend betrachten. Halbiren wir nun die Wirkungssphäre, dann haben wir nur den Verlust an potentieller Energie zu suchen, der durch die Annäherung von unendlicher Entfernung bis in die Lage, die er nun in Bezug auf die halbe Sphäre einnimmt, verursacht ist. Dies ist nach früherem leicht. Wir wissen, dass die auf die Masseneinheit ausgeübte Kraft, wenn dieselbe auf den Abstand x von der Ebene der halben Sphäre entfernt ist, gleich ist $2\pi D\psi(x)$, wo D die Dichte in der Attractionssphäre bedeutet.

Die Menge der durch das Durchlaufen des unendlich kleinen Abstandes dx verloren gegangenen potentiellen Energie ist somit $2\pi D\psi(x)\,dx$, also insgesammt:

$$\int_0^\infty 2\pi D\psi(x)\,dx = \frac{K}{D}.$$

Für die ganze Wirkungssphäre wird dies $2K/D$. Könnten wir nun alle Theilchen uns von allen Seiten genugsam durch Flüssigkeit umgeben denken, so hätte $\frac{1}{2}\int \varrho\, dk\, V$ den Werth vK, wo v das Volumen darstellt. So würden sich auch die Theilchen der Grenzschicht verhalten, wenn wir noch eine Schicht von der Dicke der Wirkungssphäre daranlegten. Durch das Fehlen dieser Schicht haben sie weniger potentielle Energie verloren und zwar soviel weniger, als die Arbeit, die zur Entfernung der Schicht nöthig ist, beträgt. Um dieselbe zu bestimmen, suchen wir diejenige Arbeit, welche ein unendlich dünnes Säulchen aus der Anziehung der Flüssigkeit herausbringt. Denken wir uns der Einfachheit halber die Flüssigkeitsfläche eben, da dies doch nur eine Differenz höherer Ordnung liefern kann. Ein Element dieses Säulchens, dessen Höhe dx ist, liegt im Abstand x von der Oberfläche.

Die Kraft, die von diesem Theilchen aus auf die Masse wirkt, ist $2\pi D^2 \psi(x) dx$. Um es eine Strecke dx wegzuziehen, ist eine Arbeit von $2\pi D^2 \psi(x) dx . dx$ erforderlich.

Während der Verschiebung des Säulchens mögen andere tiefer gelegene Theilchen die Stelle der betrachteten einnehmen, und so soll für denselben Werth von x die obengenannte Arbeit mehrere Mal verrichtet werden, und zwar so oft, als dx in x enthalten ist. Mit anderen Worten, um das Säulchen ein Wegelement durchlaufen zu lassen, ist eine Arbeit nöthig gleich $2\pi D . x . \psi(x) dx$ und um alle Elemente zu durchlaufen:

$$2\pi D^2 \int_0^\infty x \psi(x) dx = H.$$

Dies giebt für die Gesammtoberfläche eine Arbeit $= HO$.

Die verloren gegangene potentielle Energie ist somit:

$$\{vK - \tfrac{1}{2} HO\}.$$

Nehmen wir die Menge, die die Masse haben würde, falls alle Theilchen noch ausserhalb der gegenwärtigen Anziehung stehen, gleich C an, so ist die vorhandene potentielle Energie:

$$(\beta) \qquad A = C - Kv + \tfrac{1}{2} HO.$$

Gleichung (β) ist reich an wichtigen Folgerungen, wovon wir einige kurz behandeln wollen. Offenbar strebt die Menge der potentiellen Energie nach einem Minimum. Da nun v durch die Wärmebewegung bestimmt, also bei gegebener Temperatur eine gegebene Grösse ist, so muss demnach die Oberfläche ein Minimum sein. Somit eine Kugel, im Fall nur moleculare Kräfte wirksam sind.

Um bei gegebenem Volumen die Oberfläche zu vergrössern, ist eine Arbeitsmenge:

$$\Delta A = \tfrac{1}{2} H \Delta O$$

nöthig. Dies führt wieder zu einer anderen Bedeutung von $\frac{1}{2} H$, nämlich als der zur Vergrösserung der Oberfläche um 1 qmm nöthigen Arbeit in Millimeter-Milligramm. An der geringen Grösse sehen wir, wie wenig Arbeit nöthig ist, um eine Flüssigkeit eine andere Form annehmen zu lassen. Das Resultat, dass $H/2$ die genannte Arbeit darstellt, stimmt ganz mit unserer früheren Ansicht von $H/2$ überein, wo wir es für Wasser eine Spannung von 8,2 mg in einem Streifen von 1 mm

Breite bedeuten liessen. Wir sehen so, dass die Anschauung, eine Flüssigkeit in einer Haut von unveränderlicher Spannung eingehüllt zu denken, wenigstens bei unverändertem Volumen stets Resultate liefert, die sich bestätigt finden.

Wie klein auch die Spannung $H/2$ sein mag, so ist sie doch die Ursache einer ganzen Reihe von Erscheinungen auf dem Gebiete der Capillarität, nicht allein der Erhebung oder Senkung von Flüssigkeiten in engen Röhren oder zwischen genäherten Platten, sondern auch der Form von liegenden oder hängenden Tropfen, Gasblasen in Flüssigkeiten etc., kurz von Allem, was sich auf die äussere Gestalt einer Flüssigkeit bezieht. Es kann unsere Aufgabe nicht sein, hier auf die wichtigen Untersuchungen, vor allem die von Plateau, Quincke, van der Mensbrugghe, Lüdtge u. a. näher einzugehen. Wir erinnern nur an die neuerdings durch Bosscha angestellten überraschenden Versuche, die das Vorhandensein dieser Spannung auch in Fällen darthun, wo man es früher nicht vermuthete. Später werden wir sehen, dass sie nicht nur bei Flüssigkeiten besteht, sondern auch bei allen sogenannten Gasen. Was wir bei Dämpfen den molecularen Druck genannt haben, der sich zum äusseren addirt, ist:

$$2\pi \int_0^\infty \psi(x)\, dx.$$

Hat dieses Integral einen endlichen Werth, so muss dies auch der Fall sein mit:

$$2\pi \int^\infty x\, \psi(x)\, dx.$$

Wir können wohl erwarten, dass derselbe bei allen Körpern, bei denen der Abstand der Molecüle so gross wie bei den Dämpfen ist, sehr klein ist; doch steht dem gegenüber, dass der Körper, auf den sich ihre Wirkung merkbar machen soll, wegen der bedeutenden Beweglichkeit der Theilchen sehr leicht ihrem Einflusse Folge leisten kann. Die Beobachtung dieser Erscheinung wird durch die Diffusion erschwert. Aus den Versuchen von Bosscha erhellt, dass bei Tabaksrauch und wahrscheinlich auch bei nebelförmigem Wasserdampf die Spannung gross genug ist, um capillare Erscheinungen zu Tage zu

bringen.[1]) Allerdings sind dies keine Vorbilder für eigentliche Dämpfe; aber doch muss man diese Versuche als eine wichtige Stütze der hier entwickelten Theorie, dass Flüssigkeiten und Dämpfe keine qualitativ verschiedenen Aggregatzustände sind, betrachten.

Die Betrachtungen über die potentielle Energie einer Flüssigkeit dieses Kapitels sind nur richtig unter der Voraussetzung: 1. dass die Dichte bis zur äussersten Grenze constant sei; 2. dass die Flüssigkeit nur vom leeren Raum umgeben sei; 3. dass der Moleculardruck nicht von der Temperatur abhänge.

Im zweiten Theile dieser Schrift werden die capillaren Erscheinungen mehr exact behandelt werden.

Fünftes Kapitel.

Einfluss der Zusammensetzung der Molecüle.

Bis jetzt betrachteten wir die Molecüle stets als Massenpunkte und führten damit eine Vereinfachung ein, die mit den Erscheinungen in Wirklichkeit in Widerspruch steht. Wir müssen nunmehr nach zwei Richtungen hin eine Correction anzubringen suchen. Zuerst ist das Molecül wieder als ein Aggregat zu betrachten, das aus Atomen, eben so wie die Materie aus Molecülen, aufgebaut wird. Höchstwahrscheinlich wird das Molecül, wenn wir in dieser Beziehung eine Betrachtung anstellen wollen, mit dem festen Zustande verglichen werden müssen. Nach den neueren Ansichten in der Chemie ist die Stelle, die ein Atom im Molecül einnimmt, von hinreichendem Einfluss, um verschiedene isomere Gruppirungen zu veranlassen, und wird dieselbe somit eine bestimmte sein müssen. Als Folge dieser Zusammensetzung des Molecüls treten innere Kräfte auf, die wir bis jetzt, da wir nur Massenpunkte betrach-

[1]) Zu den durch Bosscha auf diesem Gebiete bekannt gewordenen Erscheinungen kann ich die folgende Bemerkung fügen. In angefeuchteten Capillarröhren bekommen Nebel gerade wie Quecksilber eine Meniscus und werden niedergedrückt.

Besonders deutlich ist die Erscheinung, wenn einer der Arme einer U-Röhre trocken, der andere angefeuchtet ist.

teten, vernachlässigt haben. Ferner wird ein Molecül selbst in der einfachsten Form, also nur aus einem Atom bestehend, eine gewisse Ausdehnung haben, somit kann man die verschiedenen Kräfte, die durch die anderen Molecüle darauf ausgeübt werden, nicht in einem Punkte angreifen lassen. Es müssen darum auch die bis jetzt gefundenen einfachen Formeln einigen Correctionen unterworfen werden.

Zu dem Ende leiten wir die Formel von Clausius für Körper ab, deren Molecüle wieder aus Atomen zusammengesetzt sind. Indessen werden wir bei der Berechnung der zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte noch die Annahme beibehalten, dass für Theilchen innerhalb der Masse die Kräfte in demselben Punkte angreifen, wie wir es auch bisher thaten und lassen wir somit den Einfluss der Ausdehnung vorläufig noch unberücksichtigt.

Nennen wir die Coordinaten der Schwerpunkte eines Molecüls in einem bestimmten Moment a, b, c und die Coordinaten eines jeden seiner Punkte:

$$a + x_1;\ b + y_1;\ c + z_1;$$

so werden wir in der Gleichung:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma m r^2}{d t^2} - \tfrac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz),$$

den Werth von mr^2 für jedes Molecül darstellen können durch:

$$\Sigma \mu (a + x_1)^2 + \Sigma \mu (b + y_1)^2 + \Sigma \mu (c + z_1)^2,$$

wo μ die Masse der Atome bezeichnet.

Da aber nach der Definition des Schwerpunktes:

$$\Sigma \mu x_1 = 0;\ \Sigma \mu y_1 = 0;\ \Sigma \mu z_1 = 0,$$

so wird für jedes Molecül, wenn wir:

$$m r^2 = \Sigma \mu (a^2 + b^2 + c^2) + \Sigma \mu (x_1{}^2 + y_1{}^2 + z_1{}^2),$$

oder

$$a^2 + b^2 + c^2 = \varrho^2 \text{ und } x_1{}^2 + y_1{}^2 + z_1{}^2 = r_1{}^2,$$

setzen:

$$m r^2 = m \varrho^2 + \Sigma \mu r_1{}^2,$$

wo also r_1 den Abstand der Massen μ vom Schwerpunkt bedeutet.

Der Ausdruck:

$$\frac{d^2 \Sigma m r^2}{d t^2}$$

wird somit:

$$\frac{d^2 \Sigma m \varrho^2}{d t^2} + \frac{d^2 \Sigma \Sigma \mu r_1^2}{d t^2}.$$

$\Sigma m \varrho^2$ ist jetzt das, was wir früher, wo wir die Molecüle als materielle Punkte betrachteten, durch $\Sigma m r^2$ wiedergaben und kann für die Mittelwerthe von V, X, Y, Z als von der Zeit unabhängig gedacht werden. Aber auch das zweite Glied $\Sigma \Sigma \mu r_1^2$ kann, im Falle wir die Temperatur des Gases als unveränderlich und somit den Abstand der Atome vom Schwerpunkt wenigstens im Mittel als constant annehmen, weggelassen werden; auch können wir den Molecülen, selbst wenn wir sie als fortwährend veränderlich denken, doch nicht eine in demselben Sinne weitergehende Veränderlichkeit zuerkennen. Nach einer kurzen Zeit werden wir sie uns wieder in den vorigen Zustand zurückgekehrt denken müssen. Dann ist also auch hier:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = - \tfrac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz).$$

Innere Kräfte sind nun allein solche, die zur Erhaltung des Molecüls wirksam sind. Sei die zwischen zwei Punkten des Molecüls wirkende Kraft f^1, der Abstand dieser Punkte ϱ_1; der äussere Druck N, der moleculare N_1, das Volumen v, dann nimmt die Gleichung wieder die Form an:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{2} \Sigma \Sigma f' \varrho_1 + \tfrac{3}{2} (N + N_1) v.$$

Lassen wir auf der zweiten Seite das Glied $\frac{1}{2} \Sigma \Sigma f' \varrho_1$ weg, und vernachlässigen wir somit die Kräfte, die das Molecül zusammenhalten, so wird die Menge lebendiger Kraft zu klein gefunden werden. Lassen wir dann auch noch N_1 fort, so kommen wir wieder zu unserer früheren Formel zurück:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m V_1^2 = \tfrac{3}{2} N v.$$

Wir können nun auch leicht uns über die durch die letzte Formel gegebene Geschwindigkeit klar werden. Die inneren Kräfte für jeden Atomcomplex haben wir weggelassen, ohne jedoch dadurch an der Bewegung des Schwerpunktes irgend eine Veränderung vorzunehmen. V_1 ist somit der Mittelwerth für die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der Molecüle oder, wie Clausius sagt, die Geschwindigkeit der progressiven Bewegung.

Zur Berechnung dieser Geschwindigkeit schreiben wir die letzte Formel in einer schon früher gegebenen Form:

$$V_1^2 = 3N\frac{1+\alpha t}{d_0}$$

Für atmosphärische Luft, wo $N = 10334$ Kilogramm, is $d_0 = 1{,}293$. Hieraus finden wir für ein Gas von der Dichte δ

$$V_1^2 = \frac{3 \times 10334 \times 9{,}812}{1{,}293} \times \frac{1+\alpha t}{\delta}.$$

oder:

$$V_1 = 485\sqrt{\frac{1+\alpha t}{\delta}}\,\text{Meter}.$$

Würde durch die Erwärmung eines Gases nur die Geschwindigkeit der progressiven Bewegung erhöht, so würde man die specifische Wärme aus folgender Gleichung berechnen können:

$$d\left(\tfrac{1}{2}mV_1^2\right) = \tfrac{3}{2}d(Nv) = Ac_0\,dt,$$

wo A das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit bedeutet.

Da Nv der absoluten Temperatur proportional ist, so ist $d(Nv) = R\,dt$. Hier ist $R = 1:273$ des Productes, das man erhält, wenn man N in Kilogramm pro Quadratmeter multiplicirt mit v in Cubikmetern (v das Volumen der Gewichtseinheit). Für Luft ist R gleich 29,272.

Somit ist:

$$c_0 = \tfrac{3}{2}\,\frac{29{,}272}{424} = 0{,}1035\ \text{Cal.}$$

Für andere Gase wird:

$$c_0 = 0{,}1035:\delta,$$

oder da $1/\delta = vd_0$, d_0 die Dichte der Luft und v das Volumen von 1 Kilogramm des Gases darstellt, so ist:

$$c_0 = 0{,}1035\,v\,.\,d_0,$$

oder:

$$c_0 : v = 0{,}1035\,d_0.$$

Diese Gleichung zeigt, dass die specifische Wärme, die zur Vergrösserung der Geschwindigkeit der progressiven Bewegung dient, für die Volumeneinheit constant ist.

Dass jedoch der Werth 0,1035 cal. zu klein ist, im Falle wir damit die gesammte specifische Wärme der Luft darstellen wollen, erhellt aus zwei experimentellen Daten, nämlich der

specifischen Wärme bei constantem Druck und dem Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen. Die erstere fand Regnault gleich 0,2375, und das letztere wird unter Anderem aus der Schallgeschwindigkeit zu 0,1685 berechnet.

Freilich wurde der Werth 0,1035 auch nur dann erhalten, wenn man $\Sigma\Sigma\frac{1}{2}f'\varrho_1$ gleich Null setzte. Da f' die von den in dem Molecül vorhandenen Atomen auf einander ausgeübte Kraft bedeutet, die in keinem Fall gleich Null sein kann, so konnten wir schon eine Verschiedenheit des berechneten Werthes und des durch den Versuch gelieferten voraussehen. Ueber die Erklärung für die Ursache dieser gefundenen Differenz ist man noch nicht vollkommen einig. Zwei Vorstellungen finden sich mehr oder weniger vollkommen entwickelt.

So sagt Clausius: „Man muss zu dem Schluss gelangen, dass ausser der progressiven Bewegung des Gesammtmolecüls noch andere Bewegungen der Bestandtheile der Molecüle statt haben, deren lebendige Kraft ebenso einen Theil der Wärme ausmacht.“ Während Clausius den Unterschied der vergrösserten Atombewegung zuschreibt, suchen ihn andere in einer rotirenden Bewegung, die sich der progressiven Bewegung des Molecüls zugesellt. In der That wird ein normaler Stoss gegen einen nicht kugelförmigen Körper nur ausnahmsweise eine nicht drehende Bewegung hervorbringen. Letztere Annahme ist von Maxwell der Berechnung unterworfen worden. Er untersucht, wie bei festen elastischen Körpern von willkürlicher Form, die sich in einem gegebenen Raume fortbewegen und unaufhörlich gegen einander anprallen können, die lebendige Kraft sich in die drehende und progressive Bewegung vertheilt und kommt zu dem Schluss, dass die beiden Mengen der lebendigen Kraft einander gleich sein müssen. Da diese Gleichheit jedoch bei keinem Gas stattfindet, so folgert er weiter, dass man die Molecüle nicht als unbiegsame, vollkommen elastische, nicht kugelförmige Körper betrachten kann. Es wird sich wohl auch Niemand wenigstens für aus mehreren Atomen bestehende Molecüle zu dieser Ansicht bekennen. Sowie ein Molecül aus mehreren Atomen zusammengesetzt ist, können wir es nicht mehr als starr ansehen. Können wir ihm auch Elasticität zuerkennen? Wenn wir unter Elasticität

wie gewöhnlich bei einem Elfenbeinball die Eigenschaft verstehen, dass nach jedem Stoss die Menge der kinetischen Energie dieselbe ist wie vorher, somit kein Theil derselben zur Erhöhung der molecularen Bewegung gedient hat, so ist von vorn herein nicht zweifellos, ob wir ein aus Atomen bestehendes Molecül als vollkommen elastisch betrachten können. Es ist doch sehr wohl möglich, dass ein Theil der lebendigen Kraft der Bewegung des Molecüls sich in lebendige Kraft der inneren Bewegung umwandelt. Temperaturerhöhung, die zunächst Vergrösserung der progressiven Bewegung sein wird, hat dann auch Vergrösserung der inneren Bewegung der Molecüle im Gefolge. Somit werden wir nur bei constanter Temperatur diese Art von Elasticität anzunehmen geneigt sein.

Nennen wir wieder V_1 die Geschwindigkeit der progressiven Bewegung, so ist nach einer oben gefundenen Formel:

$$(1) \qquad d(\tfrac{1}{2}m V_1^2) = \tfrac{3}{2}d(Nv) = \tfrac{3}{2}R\,dt = A c_0\,dt.$$

Stellt jedoch V die Geschwindigkeit der gesammten lebendigen Kraft dar, so haben wir:

$$(2) \qquad d\tfrac{1}{2}(m V^2) = d\Sigma\tfrac{1}{2}f'\,\varrho_1 + A c_0\,dt = A c_1\,dt,$$

wo c_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet. Ferner ist, wenn c gleich der specifischen Wärme bei constantem Druck ist:

$$(3) \qquad d(\tfrac{1}{2}m V^2) + N dv = A c\,dt.$$

Ausserdem ist nach $Nv = RT$, bei constantem Druck $N dv = R dt$ oder $N dv = \tfrac{2}{3}A c_0\,dt$.

Setzen wir diesen Werth für Ndv und den aus (2) gefundenen für $d(\tfrac{1}{2}m V^2)$ in (3), so gelangen wir zu der von Clausius gegebenen Relation:

$$A c_1\,dt + \tfrac{2}{3}A c_0\,dt = A c\,dt,$$

oder:

$$c_0 = {}^3/_2\,(c - c_1),$$

oder:

$$\frac{d(\tfrac{1}{2}m V_1^2)}{d(\tfrac{1}{2}m V^2)} = \tfrac{3}{2}\left(\frac{c}{c_1} - 1\right).$$

Für Gase, die aus zweiatomigen Molecülen bestehen, ist $c:c_1$ gleich 1,421, oder das gesuchte Verhältniss = 0,6315.

Indessen giebt diese Berechnung nur den Werth des Ver-

hältnisses, ohne die Ursache des Phänomens zu erklären. Wohl zeigt Formel (2) darauf hin, dass wir den Unterschied von c_0 und c_1 einer Zustandsänderung der Molecüle zuschreiben müssen. Die Bedeutung von $d\frac{1}{2}\Sigma\Sigma f'\varrho_1$ kann dann auch nicht anders aufgefasst werden, als dass die einander anziehenden Atome bei höheren Wärmegraden ihren Abstand verändern.

Setzen wir $V^2 - V_1^2 = V_0^2$, so erhellt aus dem Vorhergehenden:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}m\,V_0^2 = \Sigma\Sigma f'\varrho_1.$$

Berücksichtigen wir hierbei, dass wir zu dieser Beziehung gelangt sind, indem wir $d^2(\Sigma\Sigma\mu r_1^2)/dt^2$ gleich Null setzten, dann dürfen wir augenscheinlich nicht für jedes Molecül in jedem gegebenen Moment $\frac{1}{2}m\,V_0^2 = \frac{1}{2}\Sigma f'\varrho_1$ setzen. Wir würden damit stillschweigend die Unveränderlichkeit des Molecüls annehmen.

Setzen wir $\frac{1}{2}m\,V_0^2 = \frac{1}{2}\Sigma f''\varrho_1$, so wäre die Kräftefunction für die auf einander wirkenden Atome gegeben. Für ein zweiatomiges Molecül könnte man dann leicht die Bahn für jedes Atom um den gemeinschaftlichen Schwerpunkt finden.

In diesem Fall ist $m = 2\mu$, wenn μ die Masse eines Atoms, und $\varrho_1 = 2r_1$, wenn r_1 den Abstand jedes Atoms vom Schwerpunkt bedeutet.

Dann kann man diese Gleichung auch schreiben:

$$\mu\,(V^2/r) = f,$$

wenn hier unter f die Grösse der centralen Kraft verstanden wird, die auf jedes Atom der Punkt, um den es sich bewegt, ausübt. Zur Bestimmung der Bahn haben wir nur das bekannte Problem der centralen Bewegung zu behandeln. Als erste Beziehung lehrt die Integration, dass das Produkt von r und dr/dt constant sein muss. Dann ist die Bahn eine logarithmische Spirale, und die Grösse der Kraft ist der dritten Potenz des Abstandes vom Mittelpunkt umgekehrt proportional. Das Resultat würde also ganz unserer ersten Voraussetzung widersprechen, nach welcher $d^2(mr^2)/dt^2 = 0$ sein sollte. Allein der Fall einer kreisförmigen Bewegung der Atome um den Schwerpunkt, den wir als einen besonderen Fall der eben erwähnten Bewegung betrachten können, indem nämlich das

Product $r(dr/dt)$ gleich Null ist, wird mit $d^2(mr^2)/dt^2 = 0$ übereinstimmen.

Mit Berücksichtigung des Gliedes $d^2(mr^2)/dt^2$ er

$$\mu V^2 = \tfrac{1}{2}\mu \frac{d^2(r^2)}{dt^2} + fr,$$

oder nach Ableitung eines bekannten Ausdrucks für centrale Kraft:

$$\frac{f}{\mu} = r\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 - \frac{d^2 r}{dt^2}.$$

Mit anderen Worten, diese Gleichung zeigt nur, dass jedes Atom um den Schwerpunkt eine Bahn beschreibt, lässt uns aber wegen der Unkenntniss der Kräftefunction über die Form dieser Bahn ganz im Unklaren. Dass diese Bahn nicht eine gradlinige nach dem Mittelpunkt hin- und herschwingende ist, sondern eine krummlinige, ist wohl das wahrscheinlichste. Aber wir sehen so, dass die zwei, scheinbar ganz verschiedenen Vorstellungen, die man sich zur Erklärung des fehlenden Theils in der lebendigen Kraft der Wärmebewegung bilden kann, eigentlich zusammenfallen. Man kann mit Clausius von Bewegung der Bestandtheile sprechen, ebenso wie von rotirender Bewegung.

Wir haben es dann wohl nicht, wie dies Maxwell annimmt, mit einem einzigen Körperchen zu thun, das um eine Axe sich dreht, und dessen Trägheitsmoment für drei Hauptaxen in Rechnung gebracht werden muss. Als erste Hypothese können wir die Atome als Massenpunkte betrachten, und als Trägheitsmoment nehmen wir das Product aus Masse in das Quadrat des Abstandes vom Schwerpunkt.

Sechstes Kapitel.

Einfluss der Ausdehnung des Molecüls.

Wir sind nunmehr zu dem Schluss gekommen, dass, wenn wir unter $\Sigma\frac{1}{2}mV^2$ die Summe der lebendigen Kraft der progressiven Bewegung verstehen, die Gleichung:

$$\Sigma\tfrac{1}{2}mV^2 = \tfrac{3}{2}(N + N_1)v$$

aufrecht erhalten werden kann. Weiter unten werden wir

durch Anwendung auf Kohlensäure und andere Gase sehen, dass selbst für diese im sogenannten flüssigen Zustand die Gleichung richtig bleibt, sobald wir noch eine Correction wegen der Ausdehnung der Molecüle hinzufügen. Auf der ersten Seite der Gleichung kommen nur die Bewegungen des Molecüls als Ganzes vor, und ebenso sind auf der zweiten Seite die Momente der Kräfte, die das Aggregat zusammenhalten, weggelassen.

Um die angekündigte Correction wegen der Grösse der Molecüle zu finden, habe ich es für gut gehalten, einen von dem bisherigen Gang abweichenden Weg einzuschlagen. Natürlich wird der Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Art sein, dass das Volumen, innerhalb dessen die Bewegung stattfindet, in Wirklichkeit kleiner ist, als es zu sein scheint. Anfänglich hielt ich die Differenz des äusseren Volumens und des Volumens der Molecüle für den der Bewegung zuzugestehenden Raum. Jedoch glaube ich durch weitere Betrachtungen beweisen zu können, dass bis zu einem bestimmten Grad der Verdichtung der Materie das äussere Volumen um das vierfache des Molecularvolumens vermindert werden muss, und bei grösserer Dichte nur um ein beständiges abnehmendes Vielfache davon. Wir betrachten dann die Molecüle nicht mehr als Mittelpunkte von Kräften ohne Ausdehnung, eine Vorstellung, die zu Anfang als rohe Annäherung erlaubt war. Die Untersuchungen über Diffusion und Reibung der Gase haben erkennen lassen, dass wir sie eher als kleine ausgedehnte Körper zu betrachten haben und werden meine mitzutheilenden Resultate diese Wahrheit aufs Neue bestätigen.

Schon früher haben Clausius und Maxwell die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet. Betrachtet man jedoch die Art ihrer Berechnung genau, so sieht man sofort, dass sie den Molecülen wohl Ausdehnung in einer auf die Richtung der Bewegung senkrechten Ebene zuerkennen, jedoch keineswegs in dieser Richtung selbst; man könnte sagen, wohl Breite, aber keine Dicke. Die von ihnen in die Rechnung eingeführte Vereinfachung lässt sich auch so bezeichnen, dass man sagt, sie vernachlässigten die Dicke der Molecüle gegenüber der mittleren Weglänge. Infolge dessen haben sie den mittleren Weg zu gross angegeben, gerade als wollte man bei einem an die

Wand geworfenen Ball als Weg den Abstand vom Mittelpunkt zu Anfang der Bewegung bis an die Wand nehmen, während derselbe um die Länge des Radius verkleinert werden muss. So findet man also mit Berücksichtigung der Dicke der Molecüle eine kürzere mittlere Weglänge, und infolge dessen eine verhältnissmässig grössere Anzahl Stösse. Dann muss aber auch der widerstrebende Druck im Verhältniss grösser genommen werden. Wir wissen aus Früherem, dass bei gegebener Masse und Geschwindigkeit der Molecüle der Druck der Zahl der Stösse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit proportional ist.

Suchen wir nun zuerst unter der angegebenen Vereinfachung einen Ausdruck für die mittlere Weglänge. Sei V die Geschwindigkeit eines sich bewegenden Molecüls, und denkt man sich die anderen in Ruhe, so wird, wenn n die Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit darstellt, $V\pi s^2 n$ die Zahl der Molecüle sein, denen sich das in Bewegung begriffene Molecül bis auf Abstände, die s zum grössten Werth haben, nähert. Es ist dies die Anzahl, die ein Cylinder, dessen Axe die Richtung und zugleich die Länge von V hat, und dessen Grundfläche πs^2 ist, fassen kann. Giebt es unter dieser Anzahl einige, die einen Stoss erleiden, so wird dies wohl die Richtung des Weges beeinflussen, aber da die stossenden Theilchen keine Dicke haben, wird die Zahl, der sich das Molecül innerhalb des Abstandes s nähert, keine Aenderung erfahren. So erhält man verschiedene cylinderförmige Stücke, die zu einem Cylinder von der obigen Ausdehnung zusammengelegt werden können. Bedeutet s den Abstand der molecularen Centra beim Stoss, so wird $V\pi s^2 n$ gleich der Anzahl Stösse sein, die in einer Secunde erfolgen, und ist ferner l der mittlere Weg zwischen zwei Stössen, so wird $V\pi s^2 n l$ der Weg in einer Secunde und somit $= V$ sein. Daraus folgt:

$$l = \frac{1}{\pi s^2 n}.$$

Bezeichnet λ den mittleren Abstand der Molecüle, so ist bei cubischer Anordnung der Theilchen, $n\lambda^3$ das von uns gleich der Einheit angenommene Volumen, und folglich:

$$l = \frac{\lambda^3}{\pi s^2}.$$

Bis jetzt liessen wir nur ein Molecül sich bewegen, während die anderen in Ruhe waren. Clausius hat nachgewiesen, dass bei der Bewegung sämmtlicher Molecüle der mittlere Weg nur $^3/_4$ von dem eben berechneten ist, also:

$$l_1 = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi\, s^2}.$$

Soweit stimmt unser Resultat mit dem von Clausius gefundenen überein. Wir müssen jedoch nun auch untersuchen, inwiefern die Dicke der Molecüle den Weg verkürzt. Wären alle Stösse central, so müsste l_1 um den Abstand, den die Centra der Molecüle im Moment des Stosses haben, vermindert werden. Denn sowohl am Anfang, als am Ende des Weges ist die halbe Dicke des Molecüls abzuziehen. In diesem Fall wird also:

$$l_2 = l_1 - s, \text{ oder: } \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi\, s^3}{\frac{4}{3}\pi\, s^2},$$

oder:

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi\, s^3}{\lambda^3}.$$

Berücksichtigt man nun, dass $\frac{1}{2}s$ der Radius des hier kugelförmig gedachten Molecüls ist und $n\lambda^3$ gleich v das äussere Volumen darstellt, und ferner auch $\frac{4}{3}\pi n s^3$ achtmal das Molecularvolumen, so bekommt man:

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8b_1}{v},$$

wo b_1 das Molecularvolumen bedeutet.

Indessen sind die Stösse nur ausnahmsweise central, und muss daher l_1 im Mittel um weniger denn s vermindert werden. Mit welchem Theil von s dies geschehen muss, können wir aus folgender Betrachtung finden. Im Augenblicke des Stosses liegt der Mittelpunkt des sich bewegenden Molecüls auf einer Kugelfläche, beschrieben um den Mittelpunkt des zweiten Molecüls mit dem Radius s. Denken wir uns diese Kugel durch eine Ebene senkrecht auf die Richtung der Bewegung in zwei Halbkugeln getheilt. Beim centralen Stoss hat der Mittelpunkt des sich bewegenden Molecüls seinen grössten Abstand von dieser Ebene, befindet sich dagegen beim seitlichen Vorbeigleiten gerade in dieser Ebene; und für alle Fälle zwischen diesen beiden extremen auf den übrigen Punkten

der Oberfläche der Halbkugel. Die Verkürzung des Weges ist der Abstand, um den der Mittelpunkt beim Stoss von dieser Ebene entfernt ist, und die mittlere Verkleinerung des mittleren Weges ist also die mittlere Ordinate der Halbkugeloberfläche. Da aber bei dem Stoss die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich gross ist, so haben wir die mittlere Ordinate für gleiche Elemente der Oberfläche zu suchen und nicht, wie man leicht glauben könnte, für gleiche Elemente der Ebene. Ist $d\omega$ ein Element der Oberfläche, so ist der zu findende Werth gleich:

$$\frac{\int z\, d\omega}{\int d\omega},$$

ganz derselbe Werth, den man auch für den Schwerpunkt der Hälfte einer kugelförmigen Oberfläche erhält. Ohne weitere Rechnung weiss man, dass dieser auf der halben Höhe des Radius liegt. Somit muss von l_1 nicht s, sondern $\frac{1}{2}s$ abgezogen werden. Setzen wir $l_1 - \frac{1}{2}s = l_3$, so ist nunmehr:

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1}{v}.$$

* Die Richtigkeit der eben gegebenen Relation lässt sich auch in strengerer Weise durch die folgenden Betrachtungen [1]) darthun.

Bezeichnet man mit Maxwell[2]) in einem gegebenen Volumen mit $f(x)dx$ denjenigen Theil der Molecüle, dessen Ge-

[1]) Dieselben sind enthalten in einer späteren Abhandlung des Verf., Archives néerl. **12**, p. 200—216. 1877: „Ueber die relative Zahl der Stösse, die ein Molecül erfährt, sowohl wenn es inmitten von sich bewegenden als auch von in Ruhe befindlichen Molecülen sich bewegt und über den von den Dimensionen des Molecüls in der Richtung der relativen Bewegung auf die Zahl dieser Stösse ausgeübten Einfluss". Wir haben den obigen nicht einwurfsfreien Beweis aus dem Grunde nicht unterdrücken zu dürfen geglaubt, um möglichst die von dem Verfasser früher angestellten Betrachtungen im Zusammenhang wiederzugeben. Man vergleiche übrigens auch Korteweg (Arch. néerl. **12**, p. 254. 1877) und Clausius, Pogg. Ann. **105**, p. 239. 1858; **115**, p. 20. 1862; Ergbd. **7**, p. 215. 1876 und Wied. Ann. **10**, p. 92. 1880. Der Uebersetzer.

[2]) Phil. Mag. **19**, p. 19. 1860.

schwindigkeitscomponenten nach der X-Axe einen Werth zwischen x und $x + dx$ haben, so muss:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, dx = 1 \text{ sein.}$$

Ist die Gesammtzahl n, so lässt sich die Zahl der Molecüle, für welche die Geschwindigkeitscomponenten gleichzeitig zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ gelegen sind, ausdrücken durch:

$$n f(x) f(y) f(z)\, dx\, dy\, dz.$$[1]

Gehen diese Molecüle sämmtlich zu gleicher Zeit vom Anfangspunkte aus, so befinden sie sich am Ende einer Secunde in einem Raumelement $dx\, dy\, dz$ um einen Punkt P mit den Coordinaten x, y, z. Liegt dieser Punkt auf der x-Axe in der Entfernung r, so wird der Factor von $dx\, dy\, dz$ gleich:

$$n f(r) f(0)^2.$$

Für den allgemeinen Fall, dass P irgendwo im Raume, aber in derselben Entfernung vom Anfangspunkte liegt, muss der fragliche Factor denselben Werth behalten, da das Gesetz der Geschwindigkeiten nach allen Richtungen dasselbe ist; man hat also:

$$f(x) f(y) f(z) = f(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \,.\, f(0)^2$$

folglich:

$$\text{(I)} \qquad f(x)^3 = f(0) f(x\sqrt{3}).$$

Befindet sich P in der XY-Ebene, so ist:

$$f(x) f(y) f(0) = f(0)^2 f(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$$

oder:

$$\text{(II)} \qquad f(x)^2 = f(0) f(x\sqrt{2}).$$

Sehen wir zunächst zu, welche Function der Gleichung (I) genügt. Aus derselben folgt:

[1] In diesem Satz ist schon das Maxwell'sche Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung enthalten, wie aus den Rechnungen der folgenden Seiten erhellt.

Den Beweis des Gesetzes findet man in Boltzmann's Vorlesungen über Gastheorie.

$$3\varphi(x) = 2\varphi(0) + \varphi(x\sqrt{3})$$
$$3\varphi'(x) = \sqrt{3}\,\varphi'(x\sqrt{3})$$
$$\varphi''(x) = \varphi''(x\sqrt{3}), \tag{1}$$

wenn man $l.f(x)$ mit $\varphi(x)$ bezeichnet.

Errichtet man zwei auf einander senkrechte Axen und trägt als Abscissen die Werthe von $l.x$, als Ordinaten die von $\varphi''(x)$ auf, so wird nach (1) die so construirte Curve eine periodische Function mit der Periode $\frac{1}{2}l.3$ aufzuweisen haben.

In analoger Weise findet sich für (II):

$$\varphi''(x) = \varphi''(x\sqrt{2}), \tag{2}$$

sodass die obige Curve neben der Periode $\frac{1}{2}l.3$ noch die $\frac{1}{2}l.2$ haben müsste. Hier ist ein Widerspruch, wenn nicht die Curve eine der x-Axe parallele Gerade ist; mit anderen Worten: $\varphi''(x)$ muss eine constante sein.

Man sieht nunmehr leicht ein, dass:

$$f(x) = C e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}$$

sein muss, wo x mit dem Minuszeichen behaftet ist, weil die Function eine abnehmende sein wird. Die Bedeutung von α, welches zur Homogeneïtät eingeführt werden musste, wird weiter unten klar. Aus:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx = 1 \text{ folgt } C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}.$$

Mit Hülfe hiervon findet man leicht das Gesetz der Geschwindigkeiten inmitten derselben Zahl von Molecülen um den Punkt P. In der That ist die Menge $n\,f(x)f(y)f(z)\,dx\,dy\,dz$ gleich:

$$\frac{n}{\alpha^3\pi\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}}r^2\,dr\sin\varphi\,d\varphi\,d\vartheta,$$

wenn man das Raumelement in Polarcoordinaten ausdrückt. φ ist der Winkel der Z-Axe mit dem Radiusvector nach P, ϑ der Winkel zwischen der X-Axe und der Projection desselben Radiusvector auf die XY-Ebene. Man hat in diesem Ausdruck die Anzahl der Molecüle, welche zu gleicher Zeit den Anfangspunkt in der Richtung (φ, ϑ) verlassen haben und nach Verlauf einer Secunde sich in der Entfernung r bis $r + dr$

befinden. Wird nach ϑ zwischen 0 und 2π integrirt, so ist:

$$\frac{2n}{\alpha^3\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2\, dr \sin\varphi\, d\varphi$$

die Summe derjenigen, welche unter dem Winkel φ mit der Z-Axe zwischen r und $r + dr$ angekommen sind, und integrirt man weiter nach φ zwischen 0 und π, so giebt der Ausdruck:

$$\frac{4n}{\alpha^3\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2\, dr$$

die Summe sämmtlicher, deren Geschwindigkeit zwischen r und $r + dr$ begriffen ist. Hier hat man es nur mit positiven Geschwindigkeiten zu thun, sodass also:

$$\int_0^\infty \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2\, dr = 1$$

ist.

$r^2 e^{-r^2/\alpha^2}$ hat für $r = \alpha$ ein Maximum, somit ist α die am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit. Für $r = 0$ und $r = \infty$ wird $r^2 e^{-r^2/\alpha^2} = 0$.

Mit Hülfe von:

$$\frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{r^2}{\alpha^2} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha} \cdot \frac{r}{\alpha}$$

nimmt die mittlere Geschwindigkeit den Werth $2\alpha/\sqrt{\pi}$ an. Für den Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrates giebt:

$$\frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{r^4}{\alpha^4} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha}$$

den Werth $\frac{3}{2}\alpha^2$. Die Summe der lebendigen Kräfte wird $\frac{4}{3}\alpha^2 \Sigma m$. Schreiben wir $\frac{3}{4}\alpha^2 \Sigma m = \frac{1}{2} V^2 \Sigma m$, indem wir nach dem Vorgang von Clausius mit V die Geschwindigkeit bezeichnen, welche allen Molecülen gemeinsam dieselbe lebendige Kraft wie die wirklichen Geschwindigkeiten liefern würde, so ist $\alpha = V\sqrt{\frac{2}{3}}$.

Für Sauerstoff z. B., bei welchem Clausius $V = 461$ m giebt, finden wir die häufigste Geschwindigkeit zu 376, die mittlere $2\alpha/\sqrt{\pi}$ zu 425 m.

Wir gehen nun dazu über mit Vernachlässigung der molecularen Ausdehnung in der Richtung der Bewegung die Anzahl der Stösse, welche die Molecüle im Mittel in einer Secunde erleiden, zu bestimmen, und zwar für die folgenden drei Fälle:

a) Ein Molecül bewegt sich allein, die übrigen sind in Ruhe; b) ein Molecül ist allein in Ruhe, die übrigen bewegen sich; c) ein Molecül bewegt sich inmitten von sich bewegenden Molecülen.

Für den Fall a) ergiebt sich sofort aus den obigen Betrachtungen (p. 43) für die Zahl der Stösse:

$$N = n \pi s^2 \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right).$$

Im Fall b) beschreiben wir um eine Kugel, deren Radius doppelt so gross, wie der des Molecüls, ist, Tangentialcylinder nach allen möglichen Richtungen. Zuerst werthen wir die Zahl der Stösse aus, die auf die Molecüle mit der Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ ausgeübt werden. Diese Zahl ist:

$$\frac{4n}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha}.$$

Hiervon bewegt sich ein Theil $\sin\varphi \,.\, d\varphi/2 \,.\, d\varphi/2\pi$ mit der Richtung der Cylinderaxe parallel, und man kann sich den Sinn dieser Bewegung als gegen den ruhenden Punkt gerichtet denken. Geben wir einem ähnlichen Cylinder mit der Basis πs^2 die Höhe $v dt$, so werden alle Molecüle, welche in diesem Cylinder die Richtung der Axe verfolgen, in der Zeit dt das in Ruhe befindliche Molecül erreichen. Die Zahl derselben ist:

$$n \pi s^2 v \, dt \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \frac{\sin\varphi \, d\varphi}{2} \frac{d\vartheta}{2\pi}.$$

Für die Gesammtsumme erhalten wir wieder wie bei a) $n \pi s^2 (2\alpha/\sqrt{\pi})$, sodass diese beiden Fälle als äquivalent betrachtet werden können.

Der Fall c) lässt sich durch Einführung der relativen Bewegung aller anderen Molecüle in Bezug auf das betrachtete auf b) zurückführen.

Sei v die Geschwindigkeit dieses Molecüls, u die der anderen, und denke man sich die letztere immer gegen das in

Frage kommende Molecül gerichtet. Bezeichnet man mit φ den Winkel dieser Geschwindigkeiten, so ist:

$$\sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}$$

die relative Geschwindigkeit und wir können, wenn wir den übrigen Molecülen diese Geschwindigkeit zuerkennen, das betrachtete als in Ruhe befindliche ansehen. Verfahren wir dann ganz wie im Fall b), so erfährt das Molecül mit der Geschwindigkeit v in der Secunde eine Anzahl Stösse gleich:

$$n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \int_0^\pi \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{2\pi}.$$

Der Werth von $\int_0^\pi \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2}$ ist[1]), je nachdem $u < v$ oder $u > v$ ist, verschieden. Im ersten Fall $v + u^2/3v$, im zweiten $u + v^2/3u$. Somit theilt sich das obige Integral in zwei:

$$n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^v \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(v + \frac{u^2}{3v}\right) + \int_v^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u}\right) \right\}$$

und der mittlere Werth der Anzahl Stösse eines Molecüls in der Secunde:

$$N = n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \left\{ \int_0^v \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(v + \frac{u^2}{3v}\right) \right.$$
$$\left. + \int_0^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u}\right) \right\}.$$

Dieses Integral findet man in folgender Weise. Trägt man auf zwei zu einander senkrechten Axen u und v als

---

[1]) Dieser Werth ist nämlich die mittlere Länge einer Linie, welche bei zwei concentrischen Kugeloberflächen von einem Punkt der einen nach den Punkten der andern gezogen werden kann. Der Mittelwerth ist in beiden Fällen gleich gross, mag man den ersten Punkt auf der äusseren oder auf der inneren Oberfläche wählen. Ist R der Radius der grössten, r der der kleinsten Sphäre, so ist die mittlere Länge immer $R + r^2/3R$.

Coordinaten ab, so lässt sich jeder der beiden Theile des Integrals, z. B.:

$$\int_0^\infty \int_v^\infty \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{d\,v}{\alpha} \cdot \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{d\,u}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3\,u}\right),$$

betrachten als der Raum zwischen der UV-Ebene und einer Oberfläche mit der Gleichung: $z =$ dem Factor von $d\,u\,.\,d\,v$. Da die Grenzen von u ∞ und v sind, so muss sich das Integral über den Theil der UV-Ebene zwischen der U-Axe und der Halbirungslinie des Winkels zwischen der U- und V-Axe erstrecken; andererseits zeigen die Grenzen von v, 0 und ∞, dass das Integral sich über den gesammten achten Theil der UV-Ebene erstreckt. Mit Einführung von Polarcoordinaten $u = r \cos \psi$, $v = r \sin \psi$ wird das betrachtete Volumen:

$$\alpha \int_0^\infty \int_0^{1/4\pi} \frac{r^6}{\alpha^6} \frac{d\,r}{\alpha} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} (\sin^2 \psi - \tfrac{2}{3} \sin^4 \psi) \cos \psi \, d\,\psi.$$

Für den anderen Theil des Integrals von N finden wir, wenn wir $\cos \psi$ mit $\sin \psi$ und umgekehrt vertauschen:

$$\alpha \int_0^\infty \int_{1/4\pi}^{1/2\pi} \frac{r^6}{\alpha^6} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{d\,r}{\alpha} (\cos^2 \psi - \tfrac{2}{3} \cos^4 \psi) \sin \psi \, d\,\psi.$$

Hier sind die Grenzen von u 0 und v und erstreckt sich dieser Theil des Integrals über die zweite Hälfte des Quadranten.

Setzt man $\psi = \frac{1}{2}\pi - \psi'$, so wird das letzte Integral:

$$\alpha \int_0^\infty \int_0^{1/2\pi} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{r_6}{\alpha^6} \frac{d\,r}{\alpha} (\sin^2 \psi' - \tfrac{2}{3} \sin^4 \psi') \cos \psi' \, d\,\psi',$$

woraus die Gleichheit der beiden Theile von N folgt.

Jedes dieser Integrale hat den Werth $(2\sqrt{\pi}/16)\sqrt{2}$, sodass

$$N = n\,\pi\,s^2 \frac{2\,\alpha}{\sqrt{\pi}} \sqrt{2} \text{ wird.}$$

Vergleicht man dieses Resultat mit dem in (a) und (b), so findet man $\sqrt{2}$ als den Werth, den Maxwell schon für das Verhältniss der Zahl der Stösse bei den in Frage kommenden Hypothesen aufgestellt hat.

Wenn auch dieser Coëfficient, mit dem das Resultat in (a) und (b) zu multipliciren ist, um zu dem in (c) zu gelangen, nach Maxwell bedeutend grösser ist wie nach Clausius, wird doch die nach Maxwell berechnete Zahl der Stösse kleiner sein müssen, wie sie Clausius finden durfte, wenigstens wenn er als Mittelwerth von v den aus der mittleren lebendigen Kraft resultirenden nahm. In der That erhält man nach dem Resultat von Maxwell für N den obigen Werth und da wir oben α zu $V\sqrt{2/3}$, wo V die Geschwindigkeit nach Clausius darstellt, bestimmten, so folgt:

$$N = n\pi s^2 \tfrac{4}{3} V \sqrt{\frac{3}{\pi}}\,.$$

Wir finden also nur $\sqrt{3/\pi} = 0{,}979$ mal die Zahl, zu der wir gelangen würden, wenn wir allen Molecülen dieselbe aus der mittleren lebendigen Kraft abgeleitete Geschwindigkeit zugeschrieben hätten; in diesem Falle wird der Factor nicht mehr den Werth $\sqrt{2}$, sondern $4/3$ annehmen, wie bei Clausius.

Die Differenz der Factoren $\sqrt{2}$ und $4/3$ wird sich besonders bei dem mittleren Weg, der zwischen zwei Stössen zu durchlaufen ist, geltend machen. Wir haben zunächst an Stelle des obigen (p. 44) Clausius'schen Ausdrucks für die mittlere Wegelänge zwischen zwei Stössen:

$$l_1 = \frac{1}{n\pi s^2 \frac{4}{3}}$$

zu setzen

$$l_1 = \frac{1}{n\pi s^2 \sqrt{2}}\,.$$

Nunmehr ist noch der Einfluss, den die molecularen Dimensionen in dem Sinn der Richtung der relativen Bewegung ausüben, zu bestimmen. Für den Fall (c) hatten wir gefunden, dass ein Molecül mit der Geschwindigkeit v von Molecülen, deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegen, und welche die Richtung (φ, ϑ) in Bezug auf u besitzen, eine Zahl Stösse erfährt, dargestellt durch

$$\frac{4n\pi s^2}{\sqrt{\pi}} \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \cdot \frac{d\vartheta}{2\pi}\,.$$

Dies gilt für die Dauer einer Secunde, wenn die Dicke der Molecüle vernachlässigt wird; wir müssen dann weiter sehen, wieviel von dieser Zeitdauer wegfällt, wenn man die Dicke berücksichtigt. Zu dem Ende suchen wir die Verkürzung, welche die relative Weglänge erfährt, sobald man den Molecülen Dimensionen im Sinne dieses relativen Wegs zuerkennt. Denken wir uns ein Molecül in Ruhe; wir nahmen oben als Augenblick des Stosses den an, in welchem das Molecül in Bewegung die Projection des auf der Richtung der in diesem Falle relativen Bewegung aufgehaltenen Molecüls war; mit andern Worten denjenigen, in welchem der Mittelpunkt des beweglichen Molecüls in einer centralen zur relativen Bewegung senkrechten Ebene angekommen war. Die Verkürzung des relativen Weges muss also die eine oder andere Ordinate der Oberfläche einer mit dem in Ruhe gedachten Molecül concentrischen Kugel von dem doppelten Radius desselben sein, die immer auf der eben bezeichneten Ebene senkrecht steht. Im Mittel wird diese Verkürzung $^2/_3 s$ sein, ein Werth, der sich aus dem Volumen der Halbkugel ableitet, vorausgesetzt, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreffen eines Molecüls in einem bestimmten Punkte der centralen Ebene für alle Punkte dieselbe ist. $^2/_3 s$ bildet die Verkürzung des relativen Weges, und es kommt davon ein Theil

$$u / \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}$$

auf Rechnung des stossenden Molecüls, ein anderer Theil,

$$v / \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}$$

auf die des gestossenen, so dass für jeden Stoss, den dieses letztere erfährt, der von dem stossenden Molecül durchlaufene Weg im Mittel um

$$\frac{2}{3}s \cdot \frac{u}{\sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}}$$

verkürzt wird. Summiren wir diesen Ausdruck für alle Stösse, so erhalten wir das Integral:

$$\frac{2}{3}s\pi n s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \int_0^\pi \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{2\pi},$$

dessen Werth $\frac{2}{3} n\pi s^3 (2\alpha / \sqrt{\pi})$ ist.

Derselbe ist von der Geschwindigkeit v unabhängig und daher für alle Molecüle giltig. Man findet auch denselben Werth, wenn man für das in Ruhe gedachte Molecül jetzt, wo die Dicke in Rechnung gebracht wird, bestimmt, um wie viel der Weg zu verkürzen ist, den es, um die oben festgestellte Zahl der Stösse $n\pi s^2 (2\alpha/\sqrt{\pi})\sqrt{2}$ zu bekommen, zurücklegen muss. Ohne Dicke wäre der dazu nöthige Weg $2\alpha/\sqrt{\pi}$, nunmehr wird derselbe:

$$\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} - \frac{2}{3} n \pi s^3 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Der reciproke Werth des Verhältnisses dieser beiden Wege giebt das Verhältniss zwischen den Zahlen der in derselben Zeit vorkommenden Stösse. Es ist dies demnach:

$$\frac{1}{1 - \frac{2}{3} n \pi s^2}$$

oder, wenn in obiger Berechnungsweise v das äussere Volumen und b_1 das Volumen der in v enthaltenen Molecüle darstellt:

$$\frac{v}{v - 4b_1},$$

und somit auch hier wieder (p. 45):

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1}{v}.$$

Diese Formel kann jedoch nicht bis zur äussersten Verdichtungsgrenze der Materie angewandt werden. Zunächst selbstverständlich nicht, wenn $v < 4b_1$, da wir dann einen negativen mittleren Weg finden würden. Aber auch noch bei grösserem Volumen müssen wir diese Formel verlassen. Der oben mit l_1 bezeichnete, von den Molecülen, im Fall sie ohne Dicke angenommen werden, zurückgelegte Weg muss stets grösser als s sein, sonst kann niemals ein centraler Stoss Statt haben, und unsere Formel wird ungültig. Es tritt dies bereits ein bei $v < 8b_1$. Nach der Art unserer Berechnung würden wir den centralen Stoss eigentlich besser „zweifach centralen Stoss“ nennen, d. h. wir haben es mit einer Strecke zu thun, bei der sowohl am Anfang als am Ende ein centraler Stoss ausgeübt wird. Wie mit dem Volumen der Werth des Factors b_1 abnimmt, hat man noch nicht ermitteln können. Dass dieser kleiner als 4 wird, erhellt aus dem Wegfallen der centralen

Stösse und derjenigen, die beinahe als solche betrachtet werden können. Diese letzteren besonders tragen zur Grösse des Factors bei. Es lässt sich dann aber auch erwarten, dass die doppelt gleitenden Stösse wegfallen, sodass der Factor 4 nicht so schnell abnimmt, wie man sonst würde annehmen können.

Schreiben wir in Zukunft b für $4b_1$, indem wir also darunter bis zu einer bestimmten Grenze das Vierfache des Molecularvolumens verstehen, unterhalb dieser Grenze ein kleineres Vielfache, so ist leicht einzusehen, dass unsere frühere Formel:

$$(\alpha) \qquad \Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} (N + N_1) v$$

zu ändern ist in:

$$(\beta) \qquad \Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{3}{2} (N' + N_1')(v - b).$$

Nach einer früheren Bemerkung muss der Druck der Anzahl Stösse direct oder der mittleren Weglänge umgekehrt proportional sein. Die mittlere Weglänge finden wir $v/(v-b)$ mal kleiner, als in der Voraussetzung, nach der (α) berechnet worden ist. So muss der Druck $(N' + N_1')$ auch $v/(v-b)$ mal grösser sein als $(N + N_1)$, oder:

$$\frac{N' + N_1'}{N + N_1} = \frac{v}{v - b},$$

und daraus (β).

* Um die durch den Einfluss der Moleculargrösse bedingte Correction in Gleichung (β) zu finden, kann man auch, wie H. A. Lorentz[1]) nachweist den ursprünglichen Weg (Kap. 2), welcher von der durch Clausius zuerst gegebenen Gleichung des Virials ausgeht, beibehalten. Die letztere Gleichung ist ganz allgemein, muss daher auch für Molecüle von merklicher Grösse gelten, nur muss das Virial sämmtlicher Kräfte, also auch das der abstossenden, welche die Theilchen während des Zusammenstosses auf einander ausüben, berücksichtigt werden.[2]) Bezeichnet man das Virial $-\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz)$ für die abstossenden Kräfte, welche in einem bestimmten Augenblicke diejenigen Molecüle, die im Zusammenstoss begriffen sind, erleiden mit A (wir geben im Folgenden wörtlich einen Theil der Entwicklungen von Lorentz wieder), so treten in dem Bei-

---

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12.** p. 127—136. 1881.

2) Vergl. Maxwell, Nature. **10.** p. 477.

trag, den zwei Molecüle P und Q, die gegeneinander stossen, zu A liefern, nur die Differenzen der Coordinaten ihrer Mittelpunkte auf, sodass wirklich das gesuchte Virial mit der Grösse der Molecüle zusammenhängen wird und bei sehr kleinen Theilen vernachlässigt werden darf. Unter der Annahme, dass während des Zusammenstosses die Theilchen nur unmerkliche Gestaltsänderungen erleiden, wird der obengenannte Beitrag $-\frac{1}{2}K\sigma$, wenn K die gegenseitige Abstossung ist, und man erhält:

$$A = -\tfrac{1}{2}\Sigma(K\sigma),$$

wo summirt werden soll über alle diejenigen Molecülpaare, welche im betrachteten Augenblick in dem Act des Zusammenstosses begriffen sind.

Auf den ersten Blick könnte es erscheinen, als ob für die Berechnung dieser Summe eine nähere Kenntniss der Art und Weise, wie die Stösse vor sich gehen, erforderlich wäre, da hiervon die Kraft K abhängt, welche zwischen den stossenden Theilchen wirksam ist. Eine einfache Ueberlegung zeigt aber, dass man auch ohne diese Kenntniss zu einem Resultat gelangen kann.

Anstatt nämlich den Werth von A für einen bestimmten Moment zu berechnen, können wir auch den Mittelwerth für irgend eine Zeit τ nehmen, wobei wir uns letztere sehr gross denken wollen gegenüber der Dauer eines Zusammenstosses. Wir setzen also:

$$A = -\frac{1}{2\tau}\int \Sigma(K\sigma)\,d\tau = - -\frac{\sigma}{2\tau}\int \Sigma(K)\,d\tau.$$

Man sieht nun leicht ein, dass man hierfür auch schreiben darf:

$$A = -\frac{\sigma}{2\tau}\Sigma\left[\int K\,d\tau\right], \tag{3}$$

wobei zunächst für jeden Zusammenstoss, der in der Zeit τ abläuft, das Integral $\int K\,d\tau$ über die ganze Stossdauer genommen werden soll, um dann weiter für alle diese Stösse die Summe $\Sigma[\int K\,d\tau]$ zu bilden. Nun ist, unabhängig von der Weise, wie der Stoss vor sich geht, $\int K\,d\tau$ gleich dem Producte aus der Masse m eines Molecüls und der relativen Geschwindigkeit U_n in der Richtung der gemeinschaftlichen Nor-

male, mit welcher die Theilchen gegeneinander gestossen sind. Es wird demzufolge:

$$A = -\frac{m\sigma}{2\tau}\Sigma(U_n).$$

Um nun $\Sigma(U_n)$ finden zu können, muss man die verschiedenen Zusammenstösse je nach den Umständen, unter welchen sie geschehen, in Gruppen ordnen und für jede dieser Gruppen die Anzahl der Stösse in der Zeit τ kennen. Streng genommen müsste man also hier dieselbe Correction anbringen, wie oben, man hätte nämlich bei der Stosszahl die Grösse der Molecüle zu berücksichtigen. Die Sache vereinfacht sich aber, sobald man es nur mit einem kleinen Einflusse des repulsiven Virials oder der Moleculargrösse zu thun hat und sich mit einer Correction erster Ordnung zufrieden stellt. Man wird dann bei der Berechnung des kleinen repulsiven Virials die Stosszahl anwenden können, wie sie ohne die besprochene Correction berechnet wird; letztere würde ja in dem Ausdrucke für das Virial nur zu Gliedern höherer Ordnung führen. Demgemäss berechnen wir im Folgenden die Stosszahl, wie es gewöhnlich in derartigen Betrachtungen geschieht.

Es sei nun mit $f(u)\,du$ die Anzahl der im Gasvolumen v enthaltenen Theilchen bezeichnet, deren Geschwindigkeit zwischen den Werthen u und $u + du$ liegt. Man betrachte weiter zunächst diejenigen Stösse, wobei die Geschwindigkeit des einen Theilchens zwischen u und $u + du$, die des zweiten zwischen u' und $u' + du'$, der Winkel zwischen den beiden Geschwindigkeiten zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ und endlich der (spitze) Winkel, den die relative Geschwindigkeit U mit der gemeinschaftlichen Normale bildet, zwischen χ und $\chi + d\chi$ liegt. Die Anzahl dieser Stösse während der Zeit τ ist:

$$(4) \qquad \frac{\pi\sigma^2\tau}{v} f(u)\,du\,f(u')\,du'\,U \sin\varphi\,d\varphi \sin\chi \cos\chi\,d\chi.$$

Bei jedem derselben ist die früher eingeführte Grösse $U_n = U\cos\chi$, und indem man diese mit (4) multiplicirt, erhält man (da $U^2 = u^2 + u'^2 - 2uu'\cos\varphi$ ist) folgenden Beitrag für $\Sigma(U_n)$.

$$(5) \frac{\pi\sigma^2\tau}{v} f(u)\,du\,f(u')\,du'\,(u^2 + u'^2 - 2uu'\cos\varphi)\sin\varphi\,d\varphi \sin\chi \cos^2\chi\,d\chi.$$

Man findet hieraus die ganze Summe $\Sigma(U_n)$, wenn man nach χ, φ, u' und u integrirt, wobei die Grenzen für χ 0 und $\frac{1}{2}\pi$, für φ 0 und π, für u und u' 0 und ∞ sind. Nur ist dabei noch zu bemerken, dass man bei dieser Integration jeden Zusammenstoss doppelt mitzählt, und dass man also nur die Hälfte des Resultates nehmen muss. Damit wird schliesslich:

$$A = -\frac{\pi m \sigma^3}{4v}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{1/2\pi} f(u)\,du\,f(u')\,du'(u^2+u'^2-2uu'\cos\varphi)\sin\varphi\,d\varphi.$$

$$\sin\chi\cos^2\chi\,d\chi = -\frac{\pi m \sigma^3}{6v}\int_0^\infty\int_0^\infty (u^2+u'^2)f(u)f(u')\,du\,du'.$$

Ist nun N die Anzahl der Molecüle in dem Volumen v, $\overline{u^2}$ ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat, so ist:

$$\int_0^\infty f(u)\,du = \int_0^\infty f(u')\,du' = N,$$

$$\int_0^\infty u^2 f(u)\,du = \int_0^\infty u'^2 f(u')\,du = N\overline{u^2},$$

und daraus folgt:

$$A = -\frac{\pi m \sigma^3}{3v}N^2\overline{u^2}.$$

Dies ist das Virial der abstossenden Kräfte. Combinirt man dasselbe mit demjenigen des äusseren Druckes, welches den Werth $\frac{3}{2}pv$ hat, so giebt die Gleichung (2):

$$\tfrac{3}{2}pv - \frac{\pi m \sigma^3}{3v}N^2\overline{u^2} = \Sigma\tfrac{1}{2}mu^2 = \tfrac{1}{2}mN\overline{u^2},$$

oder:

$$pv = \tfrac{1}{3}mN\overline{u^2}\left(1+\tfrac{2}{3}\frac{\pi\sigma^3 N}{v}\right).$$

Nun ist $\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N$ das vierfache Molecularvolumen, also $= b$. Es wird demnach:

$$pv = \tfrac{1}{3}mN\overline{u^2}\left(1+\frac{b}{v}\right),$$

oder wenn man $1/(1+b/v) = 1 - b/v$ setzt, was wir um so eher thun können, als die ganze Rechnung doch nur bis auf Grössen der ersten Ordnung (wie b/v) genau ist:

(5) $$p(v-b)=\frac{1}{3}m\overline{Nu^2}=R(1+\alpha t),$$
was genau mit dem obigen Resultate übereinstimmt.

Die in vorstehendem Kapitel enthaltene These, nämlich, dass die Ausdehnung der Molecüle die Gleichung:
$$\Sigma\tfrac{1}{2}mV^2=\tfrac{3}{2}(N+N_1)v$$
zurückführt auf:
$$\Sigma\tfrac{1}{2}mV^2=\tfrac{3}{2}(N+N_1)(v-b),$$
wobei b ein Vielfaches des Volums der Molecüle darstellt, das bei unendlichem Werth von v gleich 4 ist und bei abnehmendem Werth von v bis zu einem gewissen noch nicht bestimmten Grenzwerth abnimmt, hat zu vielen Controversen Anlass gegeben. Erstens wurde der Werth des Factors 4 bezweifelt und zweitens meinte man, dass die für die Ausdehnung der Molecüle berichtigte Gleichung folgendermaassen geschrieben werden müsste:
$$\tfrac{3}{2}(N+N_1)v=\Sigma\tfrac{1}{2}mV^2\left\{1+\frac{b}{v}\right\}.$$

In der holländischen Originalausgabe endigte das VI. Kapitel vor dem Sternchen (*) auf Seite 45. Aus mehrfachen Gründen wählte ich eine Beweisführung, wobei keine abstossenden Kräfte in Rechnung gebracht zu werden brauchten.

Um nicht, wenigstens scheinbar, in Widerspruch zu kommen mit der Verneinung der abstossenden Kräfte in den „Allgemeinen Betrachtungen“, wollte ich die Zustandsgleichung nur aus der Bewegung und Anziehung ableiten, natürlich mit den nöthigen Folgen der Undurchdringbarkeit.

Maxwell trat zuerst gegen diese Behandlungsweise auf (Nature vol. X, 1874, S. 477) und erachtete die nicht directe Berücksichtigung der abstossenden Kräfte als einen fast principiellen Fehler. Er berechnet denn auch den Virialwerth der abstossenden Kräfte, ohne etwas über die Berechnungsweise mitzutheilen, und sein Ergebniss scheint jedenfalls in Folge eines Rechenfehlers unrichtig zu sein (Rayleigh Nature vol. XLV, 1891, Seite 80).

An und für sich habe ich kein Bedenken gegen die Annahme der abstossenden Kräfte in der Virialgleichung

und nahm deshalb gern den Beweis von Lorentz (S. 55) auf. Vornehmlich deshalb, weil auf diesem Wege aufs Neue sich ergiebt, dass b das Vierfache des Volums der Molecüle ist, und nicht das Achtfache, wie Clausius aufgestellt hat.

Doch muss bemerkt werden, dass selbst, wenn man glaubt, dass die Aufeinanderstösse der Molecüle als Systeme von abstossenden Kräften in der Virialgleichung in Rechnung gezogen zu werden brauchen, das Problem gelöst werden muss, das in meiner ursprünglichen Behandlung gelöst wurde, nämlich das, wieviel Stösse in derselben Zeit ein Molecül mit Ausdehnung in der Richtung der relativen Bewegung mehr erfährt, als eins bei dem die Dimension vernachlässigt wird. So giebt Lorentz (S. 58) für den Virialwerth der abstossenden Kräfte:

$$A = -\frac{\pi m \sigma^3}{3v} N^2 \overline{u^2}$$

an, was jedoch nur gefunden wird, wenn man die Ausdehnung in der Richtung der relativen Bewegung vernachlässigt.

Nimmt man an, dass die Anzahl der Stösse $\frac{v}{v-b}$ mal grösser ist, dann wird:

$$A = -\frac{\pi m \sigma^3}{3(v-b)} N^2 \overline{u^2}.$$

Und die Virialgleichung ergiebt dann:

$$\tfrac{3}{2}(N+N_1)v - \frac{\pi m \sigma^3 N}{3(v-b)} N\overline{u^2} = \tfrac{1}{2} m N u^2$$

oder:
$$\tfrac{3}{2}(N+N_1)v = \tfrac{1}{2} m N\overline{u^2} \left\{1 + \tfrac{2}{3}\frac{N\pi\sigma^3}{v-b}\right\}$$

oder:
$$\tfrac{3}{2}(N+N_1)v = \tfrac{1}{2} m N u^2 \left(1 + \frac{b}{v-b}\right)$$

oder:
$$(N+N_1)(v-b) = \tfrac{1}{3} m N\overline{u^2}$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = \Sigma \tfrac{1}{3} m N u^2 = \Sigma \tfrac{1}{3} m N \overline{u_0{}^2}(1+\alpha t).$$

Nachtrag zum sechsten Kapitel.

Das Endergebniss des in Kapiteln V und VI Behandelten könnte kurz folgendermaassen wiedergegeben werden.

Sieht man die in einem gewissen Volumen anwesende

Menge Stoff als aus Punkten bestehend an, etwas, was man thun kann, auch im Fall von Molecülen mit Ausdehnung, die wiederum aus Atomen zusammengesetzt sind, so gilt die Gleichung:

$$\text{(a)}\qquad \Sigma \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma m r^2}{dt^2} - \tfrac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz),$$

vorausgesetzt, dass man die in dieser Gleichung vorkommenden Grössen auf alle stoffliche Punkte anwendet.

Sind Gruppen dieser Stoffpunkte wieder zu besonderen Systemen vereinigt, wie dies bei Molecülen der Fall ist, die nicht als ein einzelner Punkt angesehen werden können, so ist die obige Gleichung:

$$\text{(b)}\qquad \Sigma \tfrac{1}{2} m V_z^2 + \Sigma \Sigma \tfrac{1}{2} \mu V_r^2 = \tfrac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma m r_z^2}{dt^2} + \tfrac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma \Sigma \mu r_r^2}{dt^2}$$
$$- \tfrac{1}{2} \Sigma (X x_z + Y y_z + Z z_z) - \tfrac{1}{2} \Sigma \Sigma (X x_r + Y y_r + Z z_r),$$

worin der Exponent z sich auf die Schwerpunkte der Systeme bezieht und der Exponent r den Werth einer Grösse in Bezug auf den Schwerpunkt bezeichnet. Für den stationären Zustand sowohl der Schwerpunkte, als auch der Systeme selbst, vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\text{(c)}\qquad \Sigma \tfrac{1}{2} m V_z^2 + \Sigma \Sigma \tfrac{1}{2} \mu V_z^2 = - \tfrac{1}{2} \Sigma (X x_z + Y y_z + Z z_z)$$
$$- \tfrac{1}{2} \Sigma \Sigma (X x_r + Y y_r + Z z_r).$$

Für das Glied:

$$- \tfrac{1}{2} \Sigma (X x_z + Y y_z + Z z_z)$$

kann man schreiben:

$$\tfrac{3}{2} (N + N_1) v,$$

so dass die letzte Gleichung geschrieben werden kann:

$$\text{(d)}\quad \Sigma \tfrac{1}{2} m V_z^2 + \Sigma \Sigma \tfrac{1}{2} \mu V_r^2 = \tfrac{3}{2} (N + N_1) v - \tfrac{1}{2} \Sigma \Sigma (X x_r + Y y_r + Z z_r).$$

In dieser Gleichung können die Stösse, die zwischen den Stoffpunkten stattfinden, keinen Werth ergeben, da es in jedem Punkt, wo ein Stoss geschieht, zwei Kräfte mit entgegengesetztem Zeichen giebt, die, in einem Punkt wirkend, sich aufheben. Die Kräfte im Glied

$$\tfrac{1}{2} \Sigma \Sigma (X x_r + Y y_r + Z z_r)$$

sind demnach allein die anziehenden Kräfte zwischen den Punkten des Systems und möglicherweise auch die anziehenden Kräfte, die auf ein System durch die umgebenden ausgeübt werden.

Von diesen letzteren Kräften ist bei der Umformung von:

$$-\tfrac{1}{2}\Sigma(Xx_z + Yy_z + Zz_z)$$

in

$$\tfrac{3}{2}(N + N_1)\,v$$

wohl angenommen, dass für ein System, das nicht an der Oberfläche gelegen ist, ΣX gleich 0 ist, doch folgt daraus noch nicht, dass ΣXx_r gleich 0 ist.

Wendet man nun auch auf die bewegenden Systeme selbst die Virialgleichung an, denkt man sich also diese Systeme stationär, so muss auch dafür gelten:

$$\text{(e)} \qquad \Sigma\Sigma\tfrac{1}{2}\mu V_r^2 = -\tfrac{1}{2}\Sigma\Sigma(X'x_r + Y'y_r + Z'z_r),$$

wenn nur jetzt durch X', Y' und Z' alle Kräfte, auch diejenigen, welche auf der Oberfläche als nach innen gerichtete Druckkräfte vorhanden sind, in Betracht gezogen werden. Nun befinden sich diese Systeme in einem Raum, worin ein Druck herrscht, der $N + N_1$ per Oberflächeneinheit beträgt, und würden wir diesen Druck als wirklich auf die Oberfläche eines jeden Systems ausgeübt betrachten, dann würde der Werth, der dadurch im zweiten Glied geliefert wird, gleich sein $\tfrac{3}{2}(N + N_1)\,b_1$, wenn wir durch b_1 das Gesammtvolumen der Systeme darstellen.

Da nun jedoch dieser Druck auf jedes System durch Stösse mit anderen Systemen übertragen wird, müssen wir bei Berechnung dieses Werthes diesen Druck betrachten als ausgeübt auf doppelt so grossen Abstand, also auf Oberflächen von einem Volumen, das zumindest bei kugelförmigen Systemen eine Lineardimension hat, die doppelt so gross ist als diejenige des Systems. Von dem so erhaltenen Werthe muss die Hälfte genommen werden, weil ein Druck, den das erste System auf ein zweites ausübt, gleichzeitig vom zweiten System auf das erste ausgeübt wird.

Die Gleichung (e) wird dann, wenn $b = 4b_1$ angenommen ist:

$$\text{(f)} \qquad \Sigma\Sigma\tfrac{1}{2}\mu V_r^2 = \tfrac{3}{2}(N + N_1)\,b - \tfrac{1}{2}\Sigma\Sigma(Xx_r + Yy_r + Zz_r).$$

Zieht man (f) von (d) ab, so erhält man die Gleichung (8) des Textes:

$$\tfrac{3}{2}(N + N_1)(v - b) = \tfrac{1}{2}\Sigma m V_z^2.$$

Die Gleichung (f) enthält die Bedingung für den stationären Zustand der Molecüle selbst. In gegebener Gestalt ist sie

jedoch nur anwendbar, wenn das Molecül als aus stofflichen Punkten bestehend, betrachtet wird, die wieder keine besonderen Systeme bilden. Ist dies letztere der Fall, so wird das Gleichgewicht jedes besonderen Systems wieder Anlass zu einer neuen Gleichung geben, die aber keine Aenderung der Gleichung:

$$\tfrac{3}{2}(N + N_1)(v - b) = \tfrac{1}{2}\Sigma m V_z^2$$

bewirkt.

Für eine Mischung, die aus $n_1 + n_2$ Molecülen besteht, finden wir den Virialwerth des Oberflächendrucks sämmtlicher Molecüle durch die Beobachtung, dass der Beitrag zum Druck auf die Oberflächeneinheit für die zwei Sorten von Molecülen proportional ist zu den Zahlen, die sich in der Volumeneinheit befinden, somit proportional zu n_1 und n_2. Für Stösse mit einem Molecül der ersten Sorte muss mithin ein Oberflächendruck gleich:

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2}(N + N_1)$$

und mit einem Molecül der zweiten Sorte ein Druck gleich:

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2}(N + N_1)$$

angenommen werden. Wir finden für die Grösse, womit $\tfrac{3}{2}(N + N_1)$ multiplicirt werden muss, um den Virialwerth des Druckes anzugeben, der auf die Oberflächen der bewegenden Systeme wirkt, denselben Werth, den Lorentz (Wied. Ann. 1881. Band XII, Heft 1) fand, nämlich:

$$b = \frac{\tfrac{2}{3}\pi(\sigma_1^3 n_1^2 + \sigma_2^3 n_2^2 + 2\sigma^3 n_1 n_2)}{n + n_1}$$

Dass der Werth von b nur bei unendlicher Verdünnung dem vierfachen Volumen der Molecüle gleich ist und bei geringerer Verdünnung geringer sein muss, lässt sich aus vorigen Betrachtungen leicht erweisen; und dann ist es sogar unschwer, eine erste Approximation anzugeben für die Art, wie b vom Volumen des Stoffes abhängt. Bei Berechnung der Gleichung (f) ist der Virialwerth des Druckes auf die bewegenden Systeme gleich der Hälfte des Virialwerthes eines Druckes $N + N_1$, der auf so viele Oberflächen wirkt, wie es Systeme giebt, gefunden worden, doch diese Systeme als durch eine Kugeloberfläche begrenzt gedacht mit einem Radius, der doppelt so gross ist, wie derjenige der Systeme selbst.

Nennen wir die grösseren Kugeln „Abstandssphären“. Alle diese Abstandssphären muss man sich denken als ganz ausserhalb von einander liegend und keine Punkte mit einander gemeinschaftlich habend. Da das Volumen aller dieser Sphären zusammen das Achtfache des Volumens der Molecüle ausmacht, so ist der Fall, dass alle diese Sphären ausserhalb von einander liegen, sicher nicht möglich, sobald das Volumen kleiner als $2b$ ist. Doch selbst, wenn das Volumen so gross ist, dass bei Annahme gleichmässiger Vertheilung der Molecüle im Raume, die Abstandssphären völlig ausserhalb von einander liegen, wird in Folge des Umstands, dass die Vertheilung eine ganz regellose ist, eine gewisse Anzahl Abstandssphären jederzeit einander bedecken. Nun entsteht die Frage, in wiefern diese Berechnung des Virialwerthes des Druckes $N + N_1$ auf die Molecüloberflächen hierdurch modificirt werden muss. Haben wir ein Paar so gelegene Molecüle, dass die Abstandssphären einander schneiden, dann haben wir nicht zwei ganze Kugeloberflächen, worauf der Druck ausgeübt wird, sondern eine aus zwei Theilen sphärischer Oberflächen bestehende Oberfläche. Der Druck innerhalb des von derselben eingeschlossenen Raumes ist derselbe, wie wenn er aus zwei gesonderten Theilen bestehen würde, aber der Virialwerth des Druckes für die zwei Molecüle zusammen ist gleich dem Zweifachen von $\frac{3}{2}(N + N_1)(B - S)$, wenn B das Volumen einer Abstandssphäre und S das Volumen des Segments ist, das von einer Abstandssphäre durch eine durch den Durchschnitt gehende ebene Fläche abgeschnitten wird. Mit anderen Worten, wir müssen statt der ganzen Abstandssphäre, den Theil der Abstandssphäre, der bis an die ebene Fläche des Durchschnitts reicht, in Rechnung bringen.

Wir kommen so zu demselben Ergebniss, zu dem ich früher auf einem anderen Wege gekommen bin (Verslag kon. Ak. van Wetenschappen, Amsterdam, 31. Oct. 1896).

Um den Mittelwerth des Segments zu finden, das vom Inhalt der Abstandssphäre abgezogen werden muss, hat man folgende Berechnung: Ist der Radius der Abstandssphäre $= s$ und der Abstand der Mittelpunkte $= r$, so ist der Inhalt des Kugelsegments:

$$= \frac{\pi}{6}(4 s^3 - 3 s^2 r + \tfrac{1}{4} r^3);$$

während die Wahrscheinlichkeit, dass das zweite Molecül vom ersten in den zwischen r und $r + dr$ gelegenen Abständen entfernt ist, gleich:

$$N\frac{4\,\pi\,r^2\,dr}{v}$$

ist. —

Wir haben also zu berechnen:

$$\int_s^{2s} N\frac{4\,\pi\,r^2\,dr}{v}\,\frac{\pi}{6}\,(4\,s^3 - 3\,s^2\,r + \tfrac{1}{4}\,r^3).$$

Der Werth dieses Integrals ist gleich:

$$\tfrac{4}{3}\,\pi\,s^3\,\frac{17}{64}\,\frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,s^3}{v};$$

mit Hülfe dieses Werthes finden wir:

$$b = b_\infty\left(1 - \frac{17}{32}\,\frac{b_\infty}{v}\right),$$

worin b_∞ das Vierfache des Volumens sämmtlicher Molecüle darstellt.

Es ist jedoch leicht ersichtlich, dass diese berechnete Correctionsformel den Werth von b zu stark vermindert. Dabei ist der Fall nicht vorgesehen, dass bei der zur Betrachtung gewählten Abstandssphäre nicht allein eine zweite anwesend ist, dicht genug, um ein Segment auszuschneiden, sondern auch noch eine dritte, wofür das ausgeschnittene Stück theilweise mit demjenigen der zweiten zusammenfällt. Das Stück, das die beiden abgeschnittenen Segmente gemeinsam haben, ist zu viel abgezogen. Es ist mir bislang noch nicht gelungen, den Werth der zweiten Approximation zu berechnen. Aber wir sehen voraus, dass das b folgende Gestalt wird haben müssen:

$$b = b_\infty\left\{1 - \frac{17}{32}\,\frac{b_\infty}{v} + \alpha_2\left(\frac{b_\infty}{v}\right)\right\}^2 \text{ etc.},$$

worin

$$\alpha_2\left(\frac{b_\infty}{v}\right)^2$$

gefunden wird, wenn man das Drittel des Raumes, den drei einander schneidende gleiche Kugeln gemeinsam haben, berechnet, und den Mittelwerth dieser Fraction für den Fall, dass der Abstand der Mittelpunkte nicht kleiner, als der Radius dieser

Kugeln sein kann, nimmt.[1]) Der den drei Kugeln gemeinsame Raum ist durch drei Flächen (Theile der sphärischen Oberflächen) begrenzt, die je zu zwei einander schneiden nach kleinen Cirkeln, die in Flächen liegen, welche eine gemeinsame Linie haben, senkrecht zur Ebene, die durch die drei Mittelpunkte der einander schneidenden Kugeln geht.

Siebentes Kapitel.

Beziehungen zwischen dem molecularen Druck und dem Volumen.

Bedeutet in Formel (β) N' den äusseren Druck, so ist nach unseren früheren Betrachtungen N_1' diejenige Kraft, mit der die Flächeneinheit der Grenzschicht nach innen gezogen wird. N_1' wird, abgesehen von der Art des Stoffes, auch von dem Verdichtungsgrad abhängen, und wollen wir nunmehr N_1' als Function des Volumens zu bestimmen suchen.

Dazu denken wir uns ein unendlich dünnes Säulchen in der Oberflächenschicht und betrachten unter dieser Schicht innerhalb des Körpers einen so grossen Theil des Raumes, als nöthig ist, um kein einziges Molecül, das noch Anziehung auf das Säulchen ausüben kann, auszuschliessen. Wäre in diesem Theil des Raumes nur ein Molecül vorhanden und stände dasselbe an dem gegebenen Punkte still, so würden wir den Ort und die Kräftefunction kennen müssen, um die ausgeübte Anziehung beurtheilen zu können. Aber bewegt sich dieses Theilchen und kann es ebenso gut jeden Ort des betrachteten Raumes einnehmen, dann fällt obige Schwierigkeit grösstentheils weg und wir werden sagen können, die durch ein Molecül ausgeübte Anziehung ist der Mittelwerth für diejenige, welche dasselbe an allen möglichen Stellen des bestimmten Raumes ausüben könnte. Dieselbe Betrachtung gilt für ein zweites Theilchen, das etwa zugleich mit dem ersten in demselben Raum sich befindet. Kurz, die durch die während einer gewissen Zeit in dem besprochenen Raume vorhandene Materie ausgeübte Anziehung ist proportional der Menge oder der

[1]) Siehe Versl. kon. Ak. van Wetenschappen. Amsterdam. Oct. 1898.

Dichte. Dasselbe gilt für die Molecüle in dem in Frage kommenden Theil der Oberfläche, sodass die gesuchte Anziehung dem Quadrat der Dichte direct oder dem Quadrat des Volumens umgekehrt proportional ist. Wir sehen hieraus zunächst, dass wir bei sich bewegenden Theilchen zu demselben Resultat gelangen, als wenn wir uns den Stoff, wie wir bei der Integration voraussetzen, continuirlich vertheilt denken. Ferner sehen wir auch, dass dann hier von Gasen keine Rede ist, bei denen keine moleculare Wirkung existirt. Die auf die Grenzschicht ausgeübte Anziehung ist bei sehr grossem Volumen gering; selbst wenn wir die Theilchen plötzlich zur Ruhe bringen könnten, kann kein einziges Theilchen auf ein anderes anziehend wirken und doch würde, falls wir die Bewegung wieder eintreten liessen, ein Mittelwerth für die Kraft, womit die Grenzschicht nach innen gezogen wird, gefunden werden. Früher liessen wir die Kräfte innerhalb der Masse weg, da wir den Einfluss der Bewegung auf diese Kräfte noch nicht in Rechnung brachten. Dies können wir nun um so eher thun, als auf einen bestimmten Punkt des inneren Raumes während einer bestimmten Zeit eben so viele positive wie negative Kräfte wirken und für alle Punkte dieses Raumes die Summe der Momente somit gleich 0 ist. Infolge dessen wird unsere Bewegungsgleichung, wenn p den äusseren Druck, v das Volumen, b ein Vielfaches des Molecularvolumens und a die specifische Attraction darstellt:

$$(\gamma) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \tfrac{1}{3} m V^2.$$

Da $\sum \frac{1}{3} m V^2$ mit dem, was man gewöhnlich Temperatur nennt, zunimmt, können wir dafür schreiben:

$$\sum \tfrac{1}{3} m V_0^2 (1 + \alpha t).$$

Nach dieser Schreibweise verstehen wir unter α den hundertsten Theil der Vergrösserung der lebendigen Kraft, welche die progressive Bewegung der Molecüle eines Körpers erfährt, falls der Körper von dem Gefrierpunkt zum Siedepunkt des Wassers erwärmt wird, vorausgesetzt, dass dieser Körper ursprünglich eine gewisse Menge lebendiger Kraft gleich der Einheit besitzt. Ebenso ist in dieser Schreibweise die Definition von Temperatur gegeben.

Hätten wir die lebendige Kraft nicht allein der progressiven Bewegung, sondern die gesammte Menge im Auge behalten, so würden wir für a denselben Wert gefunden haben, falls wir annehmen, dass das Verhältniss zwischen diesen beiden Mengen für einen bestimmten Körper eine unveränderliche von der Dichte unabhängige Grösse ist; es hat dies einige Wahrscheinlichkeit für sich, konnte aber noch nicht bewiesen werden. Wenden wir unsere Formel (γ) für alle Dichtegrade an, sowohl für den Körper im gasförmigen wie im flüssigen Zustand, so setzen wir bei unserer Bestimmung von a voraus, dass die lebendige Kraft der progressiven Bewegung von der Dichte unabhängig ist; dass also ein Molecül Wasser und ein Molecül Dampf bei 0° die gleiche Geschwindigkeit der progressiven Bewegung haben. Ganz bestimmt hat diese Vorstellung noch mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als die, wonach die gesammte Menge als gleich betrachtet wird.

Weiter unten werden wir an Beispielen die Richtigkeit unsrer Gleichung auch bei Flüssigkeiten nachweisen, und damit die hier gegebene Definition von a rechtfertigen.

Die Gleichung (γ) kann nunmehr in folgender Form gegeben werden:

$$(\delta) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t).$$

Achtes Kapitel.

Anwendungen der Isotherme.

a) Der Spannungscoëfficient.

Bevor wir untersuchen, ob Gleichung (δ) durch die Beobachtung bestätigt wird, wollen wir sehen, inwieweit unsere Constanten a und b von t abhängen. Dass a nicht von t abhängt, ist schon aus der Bedeutung desselben klar. Wenigstens werden wir kaum der Attraction die eigenthümliche Eigenschaft, eine Temperaturfunction zu sein, zuerkennen. Aber für b sind wir unserer Sache nicht so sicher. Sind die Molecüle eines Körpers bei höherer Temperatur grösser, oder besser, hängen die Grenzen des Molecüls, denen sich ein anderes beim Stoss nähern kann, von der Temperatur ab? Wegen der Un-

sicherheit einer Antwort hierauf habe ich den Einfluss einer möglichen Ausdehnung vernachlässigt und müssen weitere Untersuchungen nachweisen, inwiefern damit ein Fehler begangen worden ist.

Da in der Gleichung v in der am wenigsten einfachen Form vorkommt, wird es natürlich sein, zunächst solche Veränderungen mit dem Ausdruck anzustellen, bei denen v constant bleibt. Wir denken uns den Körper erst bei 0^0, später bei t^0 und untersuchen die Zunahme des Druckes im letzten Fall.

Wir finden dann:

$$\left(p_t + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t),$$

und

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R,$$

oder die Differenz

$$(p_t - p_0)(v - b) = R\alpha t,$$

oder:

$$(A) \qquad \frac{p_t - p_0}{p_0} = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\} \alpha t,$$

allgemein:

$$(B) \qquad \frac{p_{t2} - p_{t1}}{p_0} = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\} \alpha (t_2 - t_1).$$

Nennen wir $(p_t - p_0)/p_0 t$ den Spannungscoëfficient und bezeichnen denselben mit α_p, so ist:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\} \alpha.$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich zwei wichtige Folgerungen.

Zunächst kommt auf der rechten Seite bei constantem v, bei gleichem anfänglichen Druck oder gleicher ursprünglicher Dichte, nichts vor, was von t abhinge. Somit: „Bei gleicher Dichte ist der Spannungscoëfficient unabhängig von der Temperatur“. Hierbei ist also keine Rede von einem mittleren Spannungscoëfficient zwischen 0 und t Grad, und muss mithin bei constantem Volumen die Spannung des Körpers ein einfaches Temperaturmass abgeben.

Ob die Erfahrung diese Folgerung unserer Gleichung be-

stätigt, lässt sich an einer Untersuchung von Regnault[1]) über die Vergleichung verschiedener Luftthermometer prüfen.

Regnault findet, dass mit verschiedenen Gasen, selbst mit Kohlensäure gefüllte Thermometer einen gleichen Gang bis über 300° einhalten. Nur ein mit schwefliger Säure gefülltes, dass bei 0° und bei ungefähr 100° mit dem Luftthermometer übereinstimmte, entfernte sich über 100° mehr und mehr von dem Gang des letzteren. Regnault schliesst daraus, dass man Luftthermometer mit verschiedenen Gasen füllen kann, wenn man nur den Spannungscoëfficient eines jeden in Rechnung bringt; indessen muss schweflige Säure, da deren Spannungscoëfficient mit der Temperatur abnimmt, ausgeschlossen werden. Da haben wir einen entschiedenen Widerspruch gegen eine der billigsten Erwartungen, die wir an unsere Gleichung knüpfen konnten.

Manchmal findet man auch die entgegengesetzte Ansicht als mehr wahrscheinlich ausgesprochen. Freilich hat man selten scharf formulirte Behauptungen; aber der oft ausgesprochene Satz, dass „Erhöhung der Temperatur ein Gas mehr dem Idealgaszustand nähert", bedeutet doch wohl nichts anderes, als dass man erwartet, dass der Spannungscoëfficient bei höheren Temperaturen kleiner und kleiner wird und sich einem Grenzwerthe, den man den Idealgasen zuschreibt, nähert. Ich muss gestehen, dass das Verhalten der schwefligen Säure mir anfangs Schwierigkeiten bereitete. Bin ich nicht im Stande, eine hinreichende Ursache für die Abweichung anzugeben, so ist mein Satz, dass Temperaturerhöhung ein Gas oder Dampf dem sogenannten Idealzustand nicht näher bringt, nicht stichhaltig, und damit ist die gegebene Gleichung umgestossen. Daher zog ich denn auch alles in Erwägung, was bei höherer Temperatur eine Verminderung der Spannung verursachen könnte, doch wird sich nicht leicht ein Grund finden lassen. Man kann die Sache aber auch anders auffassen und fragen; gab es bei niedriger Temperatur einen Grund, wodurch die Spannung in höherem Grade, als es die Temperaturerhöhung forderte, vermehrt wurde? So kann bei niedrigeren Temperaturen Gas an den Wänden condensirt gewesen sein, welches nach und nach

---

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. 21, p. 180 u. f.

oder auf einmal die Wände verliess und damit durch die Vermehrung der Gasmenge anfangs den Spannungscoëfficient zu gross finden liess. Dass dies noch nicht erklärte Phänomen zuweilen Statt hat, ist schon früher von Pouillet bei Platinwänden beobachtet und neuerdings von Herwig durch seine Untersuchungen über Aether und Alkohol u. s. w. in gläsernen Gefässen bestätigt worden.[1])

Man sollte erwarten, dass, wenn bei bestimmter Temperatur das auf den Wänden verdichtete Gas dieselben verlassen hat, von diesem Augenblick an eine unveränderliche Menge in dem unveränderlichen Raume sich befindet, und dass demgemäss der Spannungscoëfficient von da an constant sein müsse. Nun giebt Regnault zwar an, dass er fortwährend abnimmt, sodass er zwischen 0 und 98,12° gleich ist 0,003 825 1 und zwischen 0 und 310,31° zu dem Werth 0,003 789 3 herabsinkt, wobei Regnault noch die Erwartung ausspricht, dass da der mittlere Coëfficient schon so stark abnehme, der wahre noch in viel höherem Grade dies thun müsste. Diese Erwartung ist jedoch nicht richtig. Sucht man nach Regnault's Beobachtungen den wahren Coëfficienten, nicht den mittleren, so findet man von 98,12° an, bis zu welcher Temperatur die beiden Thermometer zusammengingen, einen unveränderlichen kleineren Coëfficienten. Dabei ist diese Constanz von α_p über 98,12° so vollkommen, dass in dem Gang dieser beiden Thermometer mehr Uebereinstimmung vorhanden ist, als bei irgend anderen von Regnault der Untersuchung unterworfenen.

Eine einfache Berechnung wird dies beweisen. Sei t die Temperatur, bis zu der die Thermometer zusammengingen, und ε_p der zwischen 0 und t für schweflige Säure angenommene Spannungscoëfficient, dann ist:

$$\frac{P_t - P_0}{P_0} = \varepsilon_p t. \tag{1}$$

Zeigt das Thermometer mit schwefliger Säure eine Spannung P', so wird die zugehörige Temperatur t' berechnet aus:

---

[1]) Dass der letzterwähnte Factor, die Vaporhäsion, die erwähnten Abweichungen hauptsächlich verursachte, dürfte wohl unzweifelhaft sein. Chappius (Wied. Ann. 8, p. 1; corrig. 671, 1879) findet, dass auf 1,6753 qm Glasoberfläche zwischen 0 und 180° sich 1,03 ccm oder auf 1 qmm Oberfläche 0,00059 cmm schwefliger Säure loslösen. Der Uebersetzer.

(2) $$\frac{P' - P_0}{P_0\, \varepsilon_p} = t'.$$

Da aber α_p der Spannungscoëfficient für alle oberhalb t liegende Temperaturen ist, so ist t' nicht die wahre Temperatur, sondern t_1, aus unserer obigen Gleichung berechnet nach:

$$\frac{P' - P_t}{P_0} = \alpha_p\,(t_1 - t).$$

Zieht man (1) von (2) ab, so findet man:

$$\frac{P' - P_t}{P_0} = \varepsilon_p\,(t' - t),$$

oder:

$$\varepsilon_p\,(t' - t) = \alpha_p\,(t_1 - t),$$

oder:

(3) $$\frac{\alpha_p}{\varepsilon_p} = \frac{t' - t}{t_1 - t}.$$

In dieser Gleichung stellen t' und t_1 die beiden Temperaturen dar, die das Thermometer mit schwefliger Säure und mit Luft gleichzeitig aufweisen. Umgekehrt gestattet (3) für ein gefundenes α_p aus t' den Werth von t_1 zu berechnen. Nimmt man demnach $\alpha_p = 0{,}003\,772\,5$, so findet man aus (3) die Temperaturen für das Thermometer mit schwefliger Säure in folgender Tabelle unter *a*. Daneben stehen die Temperaturen des Luftthermometers unter *b*, die Differenzen unter *c*.

a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
98,12°	98,12°	0	257,10°	257,17°	− 0,07
102,44	102,45	− 0,01	299,94	299,90	+ 0,04
185,39	185,42	− 0,03	310,31	310,31	0

Die Differenzen sind kleiner, als irgend wo anders bei Regnault, gerade als wenn er bei der überraschenden Abweichung der beiden Thermometer schärfer beobachtet hätte, als da, wo die Uebereinstimmung eine bessere war. Noch eine zweite Beobachtungsreihe von Regnault gestattet uns eine ähnliche Untersuchung, nämlich die, bei der der Gang eines mit schwefliger Säure unter geringerem Druck gefüllten Thermometers mit dem Normalthermometer verglichen wird. Nach unserer Formel:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{\alpha}{p_0\, v^2}\right\} \alpha$$

ist (wir kommen gleich darauf zurück) bei geringerer Dichte auch der Werth von α_p kleiner.

Regnault fand Uebereinstimmung bis zu 97,56°, wenn er für ε_p den Werth 0,003 794 annahm. Bei der gleichen Behandlungsweise dieser Reihe wie oben, und bei der Annahme, dass α_p gleich 0,003 743 8, erhalten wir die folgende Tabelle mit derselben Bezeichnung wie oben.

a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
97,56°	97,56°	0	229,38°	229,38°	0
137,30	137,24	0,06	260,89	260,84	0,05
195,50	195,42	0,08	320,67	320,68	−0,01
228,31	228,16	0,15			

Auch diese Unterschiede sind geringer, als bei anderen Thermometern, wo Regnault selbst auf Uebereinstimmung des Ganges schliesst. Es ergiebt sich, unserer Erklärung entsprechend, für beide Thermometer dieselbe Temperatur, bei der α_p beginnt, und für beide die gleiche Differenz von ε_p und α_p. Bei der ersten Reihe ist diese Differenz = 000 052, bei der zweiten 0,000 050 2. Die Bedeutung der Gleichheit dieser Differenzen ist aus folgendem ersichtlich.

Sei P_1 die Spannung in dem Apparat in dem Moment, wo α_p beginnt, somit bei der Temperatur t, und P_t die Spannung, die vorhanden war, solange durch die Erwärmung von 0 bis t noch kein weiteres Gas hinzugekommen war, so ist:

$$\frac{P_1 - P_0}{P_0} = \varepsilon_p\, t,$$

und:

$$\frac{P_t - P_0}{P_0} = \alpha_p\, t,$$

oder:

$$\frac{P_1 - P_t}{P_0} = (\varepsilon_p - \alpha_p)\, t.$$

Die zweite Seite der letzten Gleichung ist für beide Thermometer gleich gross, also auch die erste. Diese Gleichheit der ersten Seiten bedeutet aber, dass die Menge, die in beiden Thermometern zwischen 0 und t^0 hinzukam, der ursprünglichen Menge proportional ist.

Auf den zuletzt behandelten Gegenstand bin ich ausführ-

licher eingegangen, einmal, um auf die selbst bei der Anerkennung unserer Theorie noch zu erklärenden Abweichungen aufmerksam zu machen, und zweitens, um beim Feststellen des Werthes für den Spannungscoëfficienten zur Vorsicht zu mahnen. So würde man für schweflige Säure, wenn man sich mit der Untersuchung bis zu 100° begnügt hätte, einen zu grossen Spannungscoëfficienten gefunden haben. Auch deshalb noch, weil ich in dieser beim ersten Blick unserer Theorie widersprechenden Erscheinung eine überraschende Bestätigung der Richtigkeit meiner Erwartungen zu sehen glaubte. Zum wenigsten ist es der Constanz von α_p allein, so wie sie aus unserer Formel folgt, zu verdanken, dass ich, a priori überzeugt, dieselbe gefunden habe.

Eine zweite wichtige Folgerung aus:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0\, v^2}\right\} \alpha$$

ist die Abhängigkeit von α_p von der Dichte. Für jeden Körper ist $\alpha_p > \alpha$, und dieser Unterschied ist um so grösser, je grösser a, aber auch je grösser p_0 oder die Dichte.

Wie wir weiter unten sehen werden, dürfen wir beim Wasserstoff a als unmerkbar klein annehmen, sodass für dieses Gas α_p gleich α gesetzt werden kann. Darin haben wir ein Mittel zur Bestimmung von α. Die Untersuchungen von Regnault und Magnus über den Spannungscoëfficienten von Wasserstoff stimmen nicht vollständig überein; aber der Werth 0,003 66 für α dürfte kaum vom wahren Werth abweichen. Die Richtigkeit der Voraussetzung, beim Wasserstoff a gleich 0 zu setzen, können wir an einer Reihe von Beobachtungen von Regnault, die die Bestimmung von α_p bei verschiedenen Dichten zum Ziel hatten, prüfen. Ist a gleich 0, so muss α_p für jede Dichte gleich sein. Regnault[1]) kam denn auch zu dem Schluss, dass bei 1 bis 4 Atmosphären ursprünglicher Spannung kein Unterschied in den Werthen von α_p zu merken war. Und zwar war dies bei keinem anderen untersuchten Gas der Fall.

Eine ähnliche Untersuchung von Regnault für Kohlensäure zeigt deutlich, dass a für diese einen sehr merklichen

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. 21. p. 116. 1847.

Werth hat. Handelt es sich um eine genaue Bestimmung von a, so muss die Gleichung:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\} \alpha$$

gleichzeitig mit:

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$$

betrachtet werden.

Dann müsste jedoch auch b bekannt sein. Indessen lassen selbst die Versuche von Regnault eine genaue Bestimmung nicht zu. Und solange noch bei derselben Dichte solche Unterschiede vorkommen, wie z. B. für Kohlensäure bei einer Atmosphäre: $\alpha_p = 0{,}003\,685\,6$[1]) und $\alpha_p = 0{,}003\,695$[2]), dürfen wir auf keine Uebereinstimmung hoffen.

Da es sich also nur um einen Näherungswerth handeln kann, können wir für α_p, bei nicht zu grosser Verdichtung, hinreichend genau schreiben:

$$\alpha_p = \{1 + a p_0\} \alpha,$$

eine Gleichung, die die Proportionalität der Zunahme des Spannungscoëfficienten mit der Dichte ausspricht. Eine genauere Bestimmung von a giebt die Gleichung in der folgenden Form:

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a p_0}{p_0^2 v_0^2}\right\} \alpha.$$

Aus den Untersuchungen von Regnault, ob Kohlensäure dem Boyle'schen Gesetz folgt, wissen wir beispielsweise, um wie viel das Product von p_0 und v_0 bei höherem Druck kleiner wird.

Nehmen wir zur Einheit des Drucks 1 m Quecksilber, und als Volumeneinheit 1 kg unter diesem Druck bei 0°, so erhalten wir mit Hülfe des für die in der ersten Columne gegebenen Drucke in Metern Quecksilber gültigen α_p die folgenden Werte von a:

bei	0,758	$a = 0{,}0099$,	$a = 0{,}0125$
„	0,901	$a = 0{,}0103$	$a = 0{,}0125$
„	1,742	$a = 0{,}013$	
„	3,589	$a = 0{,}015$	

---

1) Mém. de l'Acad. **21.** p. 112. 1847.

2) Mém. de l'Acad. **21.** p. 182. 1847.

Für die grossen Unterschiede dieser Werthe weiss ich keinen Grund. Auch Regnault begnügt sich einfach mit der Angabe der Resultate, was bei wenigen seiner Versuche der Fall ist. Aus den weiter unten folgenden Untersuchungen wird erhellen, dass, im Falle wir a bei den festgesetzten Einheiten zu 0,0115 annehmen, das ganze Verhalten der Kohlensäure erklärlich ist. Diese Zahl bedeutet, dass bei Kohlensäure bei 0^0 und unter 1 m Druck die Kraft, mit der die Grenzschicht nach innen gezogen wird, einem Quecksilberdruck von 0,0115 m gleich kommt.

Auch die beiden früher gefundenen Werthe von α_p be schwefliger Säure von verschiedener Dichte, 0,003 772 5 bei 0,7515 m Druck und 0,003 743 4 bei 0,5887 m Druck, gestatten uns die Richtigkeit der für α_p gegebenen Formel zu prüfen. Den Näherungswerth für a bei schwefliger Säure finden wir aus dem ersten Werthe gleich 0,040, aus dem zweiten gleich 0,039. Freilich haben wir hier erst die Werthe für schweflige Säure von möglichen Fehlern befreit und konnten daher für a eine ziemliche Uebereinstimmung erwarten.

Die Untersuchung über die Grösse von a bei Luft veranlasst zu folgenden Bemerkungen.

Mit Hülfe des Spannungscoëfficienten, den Regnault[1]) für Drucke oberhalb einer Atmosphäre giebt, findet man die folgenden Werthe von a:

Druck	Spannungscoëfficient	a
3,655	0,003 709 1	0,0037
2,144	0,003 689 4	0,0038
1,692	0,003 680	0,0033
1,678	0,003 676	0,0025
0,76	0,003 665	0,0017

Nur die drei ersten befriedigen, während die beiden letzten stark abweichen. Man braucht jedoch nur den vierten Spannungscoëfficienten gleich 0,003 678 6 anzunehmen, um a wieder gleich 0,0033 zu erhalten. Bei dem Druck von 1,678 m theilt Regnault auch nur zwei Beobachtungen mit, wovon die eine 0,003 673 4, während die andere den von mir gewählten Werth α_p giebt. Man sieht, was wohl vielfach, besonders bei nied-

---

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. 21. p. 110. 1847.

rigen Drucken, stattfindet, dass Regnault's Angaben in der sechsten Decimale stark differiren, und solange man durch kleine Aenderungen in dieser Decimale die Werthe für a übereinstimmend erhalten kann, können eben diese Angaben gegen unsere Formel keine Beweiskraft besitzen. Später werden wir für a den Werth 0,0037 finden.

Regnault selbst schenkt den Zahlen für Spannungscoëfficienten unterhalb einer Atmosphäre, die bis 0,003 648 2 heruntergehen, wenig Vertrauen. Nimmt er doch selbst als Grenzwerth für α_p bei stets abnehmender Dichte den Werth 0,003 666 an. Es enthält auch die Versuchsreihe, aus der Regnault den Werth 0,003 648 2 nimmt, unter anderen die Zahl 0,003 663 9.

b) Die Zusammendrückbarkeit der Gase.

Bis jetzt war v constant. Wir lassen nunmehr t unverändert und untersuchen, ob die aus der Formel:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$$

sich ergebende Beziehung zwischen v und p durch die Beobachtung bestätigt wird. Zu dem Ende nehmen wir die von Regnault in seinen Untersuchungen über das Boyle'sche Gesetz gefundenen Resultate zu Hülfe.

Zunächst atmosphärische Luft:

Wie Regnault seine Versuche anstellte, ist bekannt. Er beabsichtigte den Quotienten $p_1 v_1 / p_0 v_0$ bei verschiedenen anfänglichen Drucken für den Fall, dass das Volumen ungefähr auf die Hälfte reducirt wurde, zu bestimmen. Aus den Resultaten lässt sich kaum ein bestimmtes Gesetz herausfinden. Daher begnügte sich Regnault mit einer empirischen Formel, die gleichwohl besonders bei hohen Drucken die Beobachtungen nicht vollständig wiedergiebt. Diese Formel hat die Form:

$$p\,v = 1 - A\left(\frac{1 - v}{v}\right) + B\left(\frac{1 - v}{v}\right)^2,$$

oder:

$$p\,v = (1 + A + B) - \frac{A + 2B}{v} + \frac{B}{v^2}.$$

Wenn wir, wie Regnault, einen Meter Quecksilberdruck

als Einheit des Drucks und das Volumen unter diesem Druck bei 0^0 als Einheit des Volumens annehmen, so können wir unsere Formel schreiben:

$$p v = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) - \frac{a}{v} + \frac{a b}{v^2} + b p.$$

Bei kleineren Drucken, wo man ohne grossen Fehler p durch $1/v$ ersetzen kann, fällt also die empirische Formel von Regnault ganz mit der unsrigen zusammen. Dann wird uns auch der Werth von $A + 2B$ einen Näherungswerth für $(a - b)$ abgeben können. Dieser Werth ist ungefähr 0,0011. Mittelst des früher für a angenommenen 0,0037, wird nun $b = 0{,}0026$. Entspräche Regnault's empirische Formel ganz den Beobachtungen, so müsste seinem B das Product von a und b sehr nahe gleich sein. Dieses ist 0,000 019 4, während unser Product nur die Hälfte beträgt. Unsere Formel lässt also eine höhere Zusammendrückbarkeit erkennen, als die Regnault's. Indessen, wenn man auf die höchsten von ihm beobachteten Drucke seine eigene Formel anwendet, so findet man auch wirklich, dass die Zusammendrückbarkeit von Luft eine grössere ist.

Schon früher haben wir für Wasserstoff aus der Unabhängigkeit von α_p von der Dichte auf den sehr kleinen Werth von a geschlossen. Regnault's Untersuchung über die Compressibilität bei constanter Temperatur bestätigt das vollkommen. Somit nimmt unsere Formel für Wasserstoff die einfachere Gestalt an:

$$p (v - b) = (1 - b)(1 + \alpha t),$$

oder:

$$p v = (1 - b)(1 + \alpha t) + b p,$$

und:

$$\frac{p v}{p_1 v_1} = \frac{(1 - b)(1 + \alpha t) + b p}{(1 - b)(1 + \alpha t) + b p_1}.$$

Ist p_1 der höhere Druck, so ist der Nenner grösser als der Zähler, und demnach $p_1 v_1$ grösser als $p v$.

Regnault[1]) giebt für $p = 2{,}211$ und $p_1 = 4{,}431$ bei einer Temperatur von 4,4 Grad:

$$\frac{p v}{p_1 v_1} = 0{,}998\,584.$$

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. 21. p. 344. 1847.

Hieraus folgt für b 0,000 65. Für $p_2 = 10{,}715$ m wird:

$$\frac{pv}{p_2 v_2} = 0{,}994\,676,$$

und hieraus für b ebenfalls 0,000 65. Für alle Versuche von Regnault mit Wasserstoff den für b berechneten Werth anzugeben, hat wenig Zweck, da seine Beobachtungen sehr oft nicht miteinander übereinstimmen. So findet man durch Combination von Nr. 24 und 25 bei den Drucken 9,176 und 18,490 für das Verhältniss $pv/p_1 v_1$ den Werth 0,992 933, und durch Combination von Nr. 31 und 32 bei ungefähr denselben Drucken den Werth 0,993 618.

Der eine Werth giebt für b 0,000 77, der andere 0,000 65. Die extremsten Werthe von b sind 0,0005 und 0,0008. Der Mittelwerth einer grossen Anzahl seiner Beobachtungen ist 0,000 69.

Unser Resultat besagt also, dass die Molecüle eines Volumens Wasserstoff bei 0° unter dem Druck von 1 m Quecksilber nur 0,00065/4 des Gesammtvolumens einnehmen. Für Luft fanden wir $b = 0{,}0026$, also sind die Luftmolecüle nahe viermal so gross als die des Wasserstoffs. Vielleicht hat man für diese letzteren einen kleineren Werth erwartet. Berücksichtigen wir nämlich, dass die Sauerstoffmolecüle 16, die Stickstoffmolecüle 14 mal mehr wiegen als die des Wasserstoffs, dann wird man geneigt sein, auch dies Verhältniss für die Volumina in Anspruch zu nehmen. Man bedenke aber, dass das hier berechnete Volumen nicht mit dem von den im Molecül vorhandenen Atomen eingenommenen identisch ist. Das Molecül ist nämlich wieder ein aus Materie und leeren Räumen bestehendes Aggregat. Wollten wir aus diesen beiden Beispielen einen allgemeinen Schluss ziehen, so würden wir sagen, das Molecularvolumen ist der Quadratwurzel aus dem Gewicht proportional. Hiermit verträgt sich das für die Kohlensäure gefundene Resultat sehr gut.[1])

Das für Wasserstoff gefundene Resultat zeigt uns, wie willkürlich im Allgemeinen die herrschende Vorstellung von

[1]) Die später gefundenen Zahlen für andere Körper bestätigen dies aber nicht. Somit wird wohl die Voraussetzung, dass das Molecularvolumen mit der Summe der Atomvolume nahe zusammenhängt, mehr Wahrscheinlichkeit haben.

Idealgasen ist. Es sollen dies Gase sein, die dem Gesetz von Boyle und Gay-Lussac folgen. Aber hier sehen wir, dass das vollkommenste Gas, bei dem keine nennenswerthe Anziehung stattfindet, nothwendig von diesem Gesetz abweichen muss. Die Vorstellung von Idealgasen würde also, um verwirklicht werden zu können, einen Körper erfordern, der der einzigen wesentlichen Eigenschaft der Materie, der räumlichen Ausdehnung entbehrte. Ja, hätte man einen Stoff, der innerhalb bestimmter Dichtigkeitsgrenzen dem Gesetz von Boyle folgte, so würde dies seinen Grund darin haben, dass a und b nur sehr wenig verschiedene Werthe besitzen. Es würden dann sogenannte Idealgase diejenigen sein, bei denen die Constante des Molecularvolumens der specifischen Anziehung gleich wäre. Eine Definition, der niemand eine gewisse Willkür absprechen kann. Regnault hat daher auch Recht, bei dieser Abweichung des Wasserstoffs etwas ironisch zuzufügen, dass, wollte man das Boyle'sche Gesetz zum Criterium von vollkommenen oder nicht vollkommenen Gasen machen, Wasserstoff ein „gaz plus que parfait“ sein müsste.

Eine gleiche Untersuchung mit Kohlensäure giebt als Differenz von a und b den Werth 0,0085. Als wahrscheinlichen Werth von a haben wir 0,0115 und für b 0,03. Somit wird für Kohlensäure die Formel:

$$\left(p + \frac{0{,}011\,5}{v^2}\right)(v - 0{,}003) = 1{,}008\,46\,(1 + \alpha t).$$

Diese Formel giebt die Compressibilität viel besser wieder, als die empirische von Regnault. Aus den vielen Versuchen, an denen wir sie prüfen können, wähle ich die 9. Reihe, zugleich als Beispiel, wie am bequemsten unsere Formel verificirt wird.

Bei dieser Reihe war der ursprüngliche Druck ungefähr 8,4 m; während das Volumen bei einigen Versuchen bis zur Hälfte, bei anderen bis auf den 1/2,87 Theil gebracht wurde. Der ursprüngliche Druck 8,4 m entspricht nach unsrer Formel dem Volumen $\frac{1}{9}$. Oder genauer, zu dem Volumen $\frac{1}{9}$ gehört ein Druck von 8,509 m. Also nach folgender Tabelle:

	Vol.	Berechneter Druck	V.P.
(1)	$\frac{1}{9}$	8,509	$\frac{8{,}508}{9}$

	Vol.	Berechneter Druck	V.P.
(2)	$\frac{1}{18}$	15,694	$\frac{15,694}{9 \times 2}$
(3)	$\frac{1}{9 \times 2,87}$	20,905	$\frac{20,905}{9 \times 2,87}$

	Ber. Verhältniss	Beob. Verhältniss
$\frac{(1)}{(2)}$	1,0844	1,0845
$\frac{(1)}{(3)}$	1,1673	1,1694 1,1666

Mit $b = 0{,}003$ geben die verschiedenen Reihen von Regnault folgende Näherungswerthe von $a \,.\, 10^4$:

127, 114, 115, 107, 120, 113, 116, 111, 116.

Mit Ausschluss des ersten, der bei dem niedrigsten Druck gefunden und daher am unsichersten ist, findet man für a den Werth 0,0114.

c) Der Ausdehnungscoëfficient.

Die zwei Aenderungen, denen wir bis jetzt ein Gas unterwarfen, dienten nur zur Berechnung von a und b. An den übrigen noch zulässigen Aenderungen haben wir eine Controlle für die Genauigkeit der bestimmten Werthe.

Am nächsten liegt wohl noch die Aenderung durch Erwärmung bei constantem Drucke, und diese ist auch am häufigsten untersucht.

Nennen wir für diesen Fall $(v_t - v_0)/v_0 t = \alpha_v$ den Ausdehnungscoëfficienten. Die Bestimmung von v_t giebt die folgende Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v_t^2}\right)(v_t - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \ldots (E)$$

und von v_0:

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = (1 + a)(1 - b) \ldots (E_1).$$

Durch Elimitation von p erhalten wir v als Function von t.

Die allgemeine Formel ist wenig einfach. Für Wasserstoff wird:

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \alpha.$$

Hier ist α_v unabhängig von t, aber abhängig von der Dichte. Somit wird auch hier die Ausdehnung bei constantem Druck ein einfaches Temperaturmaass abgeben, was bei anderen Gasen nicht der Fall sein wird. Ferner erhellt, ebenfalls im Gegensatz zu andern Gasen, dass für Wasserstoff $\alpha_v < \alpha_p$ ist. Doch ist der Unterschied zwischen α_v und α_p bei nicht sehr hohem Druck zu gering, um experimentell genau nachgewiesen werden zu können.

Wir wollen ferner zusehen, ob unsere früher gefundenen Constanten mit den von Regnault[1]) bei verschiedener Dichte für α_v bestimmten Werthen für Luft übereinstimmen. Die Methode, die Regnault für Drucke von 3,8473 bis 14,4145 m zur Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten anwendet, dürfen wir wohl als bekannt voraussetzen. Kennt man in Gleichung (E) p und v_t, so erhält man aus jeder seiner Beobachtungen eine Beziehung zwischen a und b. v_t wird durch Multiplication von dem aus (E_1) gefundenen v_0 mit dem durch die Beobachtung bestimmten $(1 + \alpha_v t)$ berechnet.

Der Einfachheit halber habe ich die von Regnault aus seiner Formel berechneten und direct beobachteten Werthe von v_0 benutzt. Nimmt man b dann wieder zu 0,0026 an, so gehen die Werthe von α_v in der folgenden Tabelle die nebenstehenden Zahlen für a:

$\alpha_v \cdot 10^7$	$a \cdot 10^5$	Druck
37242	367	3,857
37668	358	6,554
37825	375	10,429
37826	390	10,578
38012	385	11,640
37974	414	12,972
38422	352	14,414

Schliesst man den Werth $a = 0{,}00414$ aus, der aus einem offenbar unrichtigen Werth von α_v resultirt, so erhält man für $a = 0{,}0037$.

Weitere Werthe von Regnault[2]) für α_v will ich in etwas anderer Weise behandeln, um dabei zu zeigen, welche Form bei nicht sehr hohen Drucken die Gleichungen zur Controle

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 571. 1849.
[2]) Regnault, Mém. de l'Acad. **21.** p. 115. 1847.

der Werthe von a und b annehmen. Setzt man $v_t = vx$, so leitet man leicht aus den Formeln (E) und (E_1) die folgende ab:

$$\frac{x-1}{t}\left\{1 - \frac{a}{(1+a)(1-b)}\frac{1}{v}\frac{x+1}{x} + \frac{b}{v-b} + \frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2}\frac{x+1}{x^2}\right\} = \alpha,$$

oder:

$$(E_2)\ \frac{a}{(1+a)(1-b)}\frac{1}{v}\frac{x+1}{x} - \frac{b}{v-b} - \frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2}\frac{x+1}{x^2} = \frac{x-(1+\alpha t)}{x-1}.$$

Nach Regnault ist:

Druck	α_v
0,760	0,003 670 6
2,525	0,003 694 4
2,620	0,003 696 4

Mit Hülfe dieser Werthe gelangen wir zu folgenden Näherungsgleichungen, in denen das Product ab vernachlässigt, $(x+1)/x$ gleich 1,73 und $v = 1/p$ gesetzt ist, lauter Vereinfachungen von sehr geringem Einfluss.

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}2{,}62 \times 1{,}73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)}2{,}62 = 0{,}0098,$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}2{,}525 \times 1{,}73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)}2{,}525 = 0{,}0093,$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}0{,}76 \times 1{,}73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)}0{,}76 = 0{,}0029,$$

oder näherungsweise:

$$1{,}73\,a - b = 0{,}00374$$
$$1{,}73\,a - b = 0{,}00369$$
$$1{,}73\,a - b = 0{,}00381$$

und da aus den Untersuchungen über das Boyle'sche Gesetz $a - b = 0{,}0011$ folgte,

$$a = 0{,}0036$$
$$a = 0{,}00355$$
$$a = 0{,}0037.$$

Aus der obigen Form von (E_2) erhellt auch, dass die Gase, bei denen $1{,}73a$ gleich b ist, bei nicht sehr hohen Drucken α zum Ausdehnungscoëfficienten für die Erwärmung von 0 bis 100^0 haben; für $1{,}73\,a < b$ wird auch $\alpha_v < \alpha$. Es ist dies

ein weiterer Beweis von der Willkür der über Idealgase herrschenden Ansicht, dass dieselben an der Gleichheit von α_v mit α zu erkennen seien. Oft findet man die Behauptung ausgesprochen, vielleicht weil es zuweilen so beobachtet wird, dass α_v immer grösser als α_p sein muss. Aber die folgende Gleichung zeigt, dass das Umgekehrte sehr wohl möglich ist und dass bei Luft fast vollständige Gleichheit zwischen den beiden Grössen herrscht.

Durch passende Verbindung von (E) und (E_2) mit Berücksichtigung der Werthe von α_v und α_p findet man im Allgemeinen:

$$v_0(\alpha_v - \alpha_p) = \frac{a\,\alpha_v}{p_0\,v_0\,(1+\alpha_v t)}\left\{1 - \frac{b}{v_0}\,\frac{2+\alpha_v t}{1+\alpha_v t}\right\} - b\,\alpha_p.$$

Dies wird näherungsweise für nicht zu hohe Drucke:

$$v_0(\alpha_v - \alpha_p) = a\,\frac{\alpha_v}{1+\alpha_v t} - b\,\alpha_p.$$

Für $a/(1+\alpha t) < b$ wird auch $\alpha_v < \alpha_p$. Für Luft bei $t = 100^0$ ist fast Gleichheit zwischen $a/(1+at)$ und b und daher auch zwischen α_v und α_p. Nämlich 0,0037/1,366 ist fast 0,0027, somit wenig grösser als b. Folgende Zahlen mögen zum Beweise dienen.

Druck	α_p	Druck	α_v	Druck	α_p	Druck	α_v
0,76	3665	0,76	3670	—	—	2,525	3694
1,678	3676	—	—	—	—	2,62	3696
1,692	3680	—	—	3,655	3709	—	—
2,144	3689	—	—	—	—	3,857	3724

Man wird wohl aus diesen Zahlen auf die Gleichheit von α_p und α_v bei 100^0 und gleichen Drucken schliessen dürfen. Da wir aber wissen, dass α_p von der Temperatur unabhängig ist, erhellt zugleich aus obenstehender Gleichung für $(\alpha_v - \alpha_p)$, dass α_v eine mit wachsendem t abnehmende Temperaturfunction sein muss. So wird man nicht, wie dies Regnault thut, etwa ausführbare Luftthermometer mit constantem Druck, die verschiedene Gase enthalten, als vergleichbare Thermometer ansehen können.

Eine ähnliche Untersuchung habe ich für Kohlensäure mit Hülfe einer Reihe von Beobachtungen von Regnault über α_v bei sehr verschiedenen Drucken angestellt. Hiernach scheint der Werth von $a = 0{,}0115$ und somit von $b = 0{,}003$ der wahrscheinlichere zu sein.

c*) Das Avogadro'sche Gesetz.

Denken wir uns eine gewisse Quantität Gas bei 0^0 unter einem Druck gleich p_0 und nehmen wir das Volumen gleich V_0, so können wir den Moleculardruck durch $a p_0$ und das Vierfache des Molecularvolumens durch $b v_0$ darstellen. Wird diese Quantität Stoff auf t^0 erwärmt, und auf ein Volumen $= v$ gebracht, so ist der Moleculardruck gleich

$$a p_0 \frac{v_0^2}{v^2},$$

und die Zustandsgleichung:

$$\left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right)(v - b v_0) = \tfrac{1}{3} N m \overline{V_0^2}(1 + \alpha t).$$

In dieser Gleichung muss, wenn $t = 0$ und $v = v_0$ ist, der Werth von $p = p_0$ sein. Folglich gilt auch:

$$(\alpha) \qquad p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) = \tfrac{1}{3} N m \overline{V_0}^2$$

und die Zustandsgleichung kann auch geschrieben werden:

$$\left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right)(v - b v_0) = p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t).$$

Für eine zweite Gassorte wird die Gleichung (α):

$$p_0' v_0' (1 + a')(1 - b') = \tfrac{1}{3} N' m' (V_0')^2.$$

Ist $N = N'$, so finden wir, da $m \overline{V_0^2} = m' (V_0')^2$

$$p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) = p_0' v_0' (1 + a')(1 - b').$$

Setzen wir noch $p_0 = p_0'$, so finden wir:

$$(\beta) \qquad v_0 (1 + a)(1 - b) = v'_0 (1 + a')(1 - b').$$

Nach dem Avogadro'schen Gesetz würde $v_0 = v_0'$ sein. Nehmen wir die Dichte des ersten Gases d_0 an, und die des zweiten d_0', so folgt aus (β):

$$\frac{d_0}{m} \frac{1}{(1 + a)(1 - b)} = \frac{d'_0}{m'(1 + a')(1 - b')}.$$

Aus dieser zweiten Gleichung folgt, dass:

$$\frac{d_0}{(1+a)(1-b)}$$

die Dichte ist, welche dem Avogadro'schen Gesetz entspricht.

Falls also die Methode, durch welche die Dichte bestimmt wird, derartig ist, dass sie diese Grösse bei $t = 0$ und unter dem Druck p_0 bestimmt, ist die Correctur, um die normale Dichte zu finden, durch die Formel

$$d_n = \frac{d_0}{(1+a)(1-b)}$$

gegeben.

Wird die Dichte aus Beobachtungen bei t_1 und p_1 bestimmt, so kann die angenommene Correctur, um d_n zu berechnen, so gefunden werden:

$$v_1 - b v_0 = \frac{p_0 v_0 (1+a)(1-b)(1+\alpha t_1)}{p_1 + a p_0 \frac{v_0^2}{v_1^2}}$$

$$= \frac{p_0 v_0 (1+a)(1-b)(1+\alpha t_1)}{p_1} \left(1 - a \frac{p_0 v_0^2}{p_1 v_1^2}\right)$$

$$v_1 = \frac{p_0 v_0 (1+a)(1-b)(1+\alpha t_1)}{p_1}$$

$$- \left[a \frac{p_0 v_0^2}{p_1 v_1^2} \frac{p_0 v_0 (1+a)(1-b)(1+\alpha t_1)}{p_1} - b v_0\right]$$

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{p_0}{p_1}(1+a)(1-b)(1+\alpha t_1) - \left[\frac{a}{1+\alpha t_1} - b\right]$$

$$\frac{d_0}{d_1} = \frac{p_0}{p_1}(1+a)(1-b)(1+\alpha t_1) - \left[\frac{a}{1+\alpha t_1} - b\right].$$

Ist die Dichte, die aus Beobachtungen berechnet wird, ohne Abweichung von Gasgesetzen in Rechnung zu bringen $= d_0'$, so ist:

$$\frac{p_1}{d_1(1+\alpha t_1)} = \frac{p_0}{d_0'}$$

oder:

$$\frac{d_0}{d_0'} = (1+a)(1-b) - \frac{p_1}{p_0(1+\alpha t_1)}\left(\frac{a}{1+\alpha t_1} - b\right).$$

Stellen wir wieder die Dichte, die dem Avogadro'schen Gesetz entspricht, durch d_n dar, so ist die letzte Gleichung, da d_n gleich

$$\frac{d_0}{(1+a)(1-b)}$$

ist,

$$d_n = d_0' \left\{1 - \frac{p_1}{p_0(1+\alpha t_1)} \left[\frac{a}{1+\alpha t_1} - b\right]\right\}.$$

Bei allen diesen Berechnungen wird vorausgesetzt, dass der Druck p_1 nicht um Vieles p_0 (1 Atmosphäre) übersteigt.

d) Versuche von Andrews.

Neuerdings hat Andrews[1]) Untersuchungen über Kohlensäure bei sehr verschiedenen Drucken, Temperaturen und Volumen veröffentlicht, die besser denn irgend andere zur Prüfung unserer Formel geeignet sind. Bemerken wir hier noch, dass für Kohlensäure die Differenz α_v und α_p bedeutend ist und mit dem Druck zunimmt, wie die Ungleichheit $a/(1+\alpha t) < b$ erwarten lässt.

In den Beobachtungen von Andrews wird Volumen und Temperatur direct bestimmt, hingegen wird der Druck durch das Comprimiren oder besser durch das Volumen einer abgeschlossenen Luftmenge gemessen. Um genau den Druck bestimmen zu können, müsste man eigentlich die gegebene Formel für Luft in Anwendung bringen, deren Constanten wahrscheinlich noch eine schärfere Bestimmung verlangen, als ich bis jetzt habe geben können. Daher sind auch die folgenden Reihen berechneter Werthe nicht als vollkommen genau zu erachten. Den Druck der Luft habe ich nicht für jeden Versuch aus meiner Formel berechnet, sondern mich mit einer Correction begnügt, welche ungefähr zwischen dem Werth aus meiner Formel und dem aus der empirischen von Regnault die Mitte hält. Es kann dies den Gang im Allgemeinen nur sehr wenig beeinflussen.

Die Untersuchungen von Andrews erstrecken sich auf Drucke bis zu 110 Atmosphären und werden dabei Dichten, die 500 mal grösser sind, als die bei 1 Atmosphäre, beobachtet. Es war nicht ohne Bedenken, für diese Untersuchungen die Werthe der Constanten für Kohlensäure aus den Untersuchungen von Regnault, die doch nur bis höchstens 27 Atmosphären gehen, anzuwenden. Indessen das Resultat ist so be-

---

[1]) Pogg. Ann. Ergsbd. 5, p. 61. 1871.

friedigender Natur, dass ich es für besser hielt, dies mitzutheilen, als aus den Andrew'schen Versuchen die wahrscheinlichsten Werthe für a und b erst zu suchen. Andrews hat für Volumen und Druck andere Einheiten gewählt, wie Regnault, und wohl gebräuchlichere. Wir nehmen auch als Volumeneinheit das Volumen der Kohlensäure bei 0° unter dem Druck von 1 Atmosphäre an, und diesen Druck als Einheit des Drucks. Unsere Constanten ändern sich dadurch folgendermaassen. Das Volumen ist bei diesem Druck ungefähr 1/0,76 mal so gross, als bei 1 m Druck. Da der moleculare Druck, der zum äusseren hinzukommt, dem Quadrat der Dichte proportional ist, so ist derselbe nunmehr $0{,}0115 \times 0{,}76^2$ m oder $0{,}0115 \times 0{,}76$ Atmosphäre der neuen Druckeinheit. Aber auch b wird sich ändern. Nach der oben festgestellten Bedeutung von b ist nämlich der durch die Molecüle einer bestimmten Gewichtsmenge Kohlensäure eingenommene Raum der 0,003/4 Theil des scheinbaren Volumens. Drücken wir letzteres Volumen in 1/0,76 mal so grossen Einheiten aus, so wird der neue Werth für b gleich $0{,}003 \times 0{,}76$. Somit wird bei diesen Einheiten unsere Formel für Kohlensäure:

$$\left(p + \frac{0{,}00874}{v^2}\right)(v - 0{,}0023) = 1{,}00646\,(1 + \alpha t).$$

Es lassen die Angaben von Andrews v ganz genau berechnen. Andrews giebt stets an, welchen Theil der Kohlensäure von dem Volumen, das sie bei derselben Temperatur unter der Einheit des Druckes einnehmen würde, wirklich einnahm. Für a habe ich den Werth 0,00874 als ganz genau angenommen und daraus a/v^2 berechnet. Diese Grösse giebt dann in Atmosphären an, wie viel durch die Attraction dem durch die Wärmebewegung verursachten Druck hinzugefügt wird. Dazu der äussere Druck, berechnet aus dem Volumen der Luft in dem Manometer, giebt den Werth von $v - b$ und, da v bekannt ist, den von b. Bei Temperaturen unter 30,9° wird die Kohlensäure leicht flüssig und haben daher einige Volumina, als nicht homogene Gemenge von Gas und Flüssigkeit keine Bedeutung. Folgende Tabelle, die keiner näheren Erläuterung bedarf, giebt die für b gefundenen Werthe:

$t = 13{,}1^0$	$t = 21{,}5$	$t = 32{,}5$	$t = 35{,}5$
$v = 0{,}013764$ $b = 0{,}00242$	$v = 0{,}016044$ $b = 0{,}00241$	$v = 0{,}013038$ $b = 0{,}00251$	$v = 0{,}01367$ $b = 0{,}0025$
$v = 0{,}013036$ $b = 0{,}00234$	Gemisch von Gas und Flüssigkeit.	$v = 0{,}0079777$ $b = 0{,}00254$	$v = 0{,}012716$ $b = 0{,}0025$
$v = 0{,}012933$ $b = 0{,}00239$	"	$v = 0{,}0071736$ $b = 0{,}00252$	$v = 0{,}01173$ $b = 0{,}0027$
Gemisch von Gas und Flüssigkeit.	"	$v = 0{,}006999$ $b = 0{,}002513$	$v = 0{,}0106$ $b = 0{,}0025$
"	"	$v = 0{,}006277$ $b = 0{,}00248$	$v = 0{,}00955$ $b = 0{,}00244$
"	Flüssig $v = 0{,}002935$ $b = 0{,}001924$	$v = 0{,}0038415$ $b = 0{,}002157$	$v = 0{,}00837$ $b = 0{,}00254$
"	$v = 0{,}0024526$ $b = 0{,}001734$	$v = 0{,}003188$ $b = 0{,}00199$	$v = 0{,}007016$ $b = 0{,}0025$
"	$v = 0{,}0024288$ $b = 0{,}001719$	$v = 0{,}00289$ $b = 0{,}00190$	$v = 0{,}00496$ $b = 0{,}00234$
Flüssig $v = 0{,}0022647$ $b = 0{,}001663$			$v = 0{,}00321$ $b = 0{,}0020$
$v = 0{,}0022234$ $b = 0{,}001643$			$v = 0{,}003026$ $b = 0{,}00195$
$v = 0{,}0021822$ $b = 0{,}001627$			$v = 0{,}00275$ $b = 0{,}00184$
$v = 0{,}0020937$ $b = 0{,}001585$			$v = 0{,}002629$ $b = 0{,}001798$
$v = 0{,}0020527$ $b = 0{,}001565$			

Berücksichtigen wir, dass ein Fehler in a sich bei a/v^2 vielmal mehr merkbar macht, und somit auch bei b, und ferner, dass die Versuche von Andrews nicht ganz die wirklichen Vorgänge wiedergeben, da eine kleine Menge Luft anwesend war, so kann man die Uebereinstimmung wohl überraschend nennen. Bei den höchsten Drucken beträgt der Werth von a/v^2 weit über 1000 Atmosphären.

Die Werthe von b bei Volumen über 0,0046 können wir als gleich betrachten, wenigstens bei derselben Temperatur. Bei höheren Temperaturen ist dieser constante Werth von b etwas grösser; aber der nicht vollkommen genaue Werth von a,

sowie andere Unvollkommenheiten, die sowohl der experimentellen, wie der theoretischen Untersuchung anhaften, lassen den Schluss, dass b mit der Temperatur zunimmt, sehr gewagt erscheinen. Dass bei Volumen kleiner als $0{,}0046 = 2b$ der Werth von b abnehmen muss, wussten wir a priori. Besonders wichtig ist das Resultat, dass bei verschiedenen Temperaturen stets zu einem kleineren Volumen ein kleinerer Werth von b gehört, sodass hierbei wenigstens der mögliche Einfluss der Temperatur ganz weggefallen ist. Somit ist die Veränderlichkeit von b, deren Gesetz wir noch nicht kennen, nicht willkürlich und bedeutungslos; sondern zu einem bestimmten Werthe von v gehört, abgesehen von der Temperatur, ein bestimmter Werth von b und zwar nach unserer vorhergehenden Untersuchung ein Werth, der von der Art der noch möglichen Bewegung ganz abhängig ist.

An einem Beispiele will ich die Brauchbarkeit der Formel mit den gewählten Constanten nachweisen, indem ich p direct berechne.

Andrews beobachtet bei $13{,}2^0$ das Volumen der Kohlensäure auf $1/76{,}16$ reducirt, und das Luftvolumen, das durch seine Spannung Gleichgewicht herstellen muss, bei $10{,}4^0$ auf $1/47{,}3$. Die Berechnung von p aus den Daten für Luft und für Kohlensäure, die selbstverständlich denselben Druck geben muss, geschieht in folgender Form:

Für Kohlensäure:

$$v = \frac{1 + 13{,}2 \times 0{,}00368}{76{,}16} = 0{,}013677$$

$$v - b = 0{,}01148$$

$$(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) = 1{,}0552$$

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{1{,}0552}{0{,}01148} = 91{,}9 \text{ Atm.},$$

$$a/v^2 = 46 \text{ Atm.},$$

$$p = 45{,}9 \text{ Atm.}$$

Für Luft:

$$v = 0{,}0219,$$

$$v - b = 0{,}019926,$$

$$(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) = 1{,}040.$$

$$p + \frac{a}{v^2} = 52{,}2 \text{ Atm.}$$

$$a/v^2 = 6 \text{ Atm.}$$

$$p = 46{,}2 \text{ Atm.}$$

Sicher ist die Uebereinstimmung hinreichend, um den Werth der beiden Formeln zu beweisen.

Will man die hier entwickelte Theorie vielleicht für Gase gelten lassen, scheut sich aber dieselbe auf Flüssigkeiten zu übertragen, indem dadurch der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit ganz fällt, während doch die oberflächliche Betrachtung keine verschiedeneren Aggregatzustände denken lässt, als eben den gasförmigen und flüssigen Zustand — diese Versuche von Andrews und die daraus für b berechneten Werthe beweisen, dass derartige Bedenken ruhig aufgegeben werden können. Bei einem Volumen zwischen 0,003 und 0,0025 befindet sich der Stoff bei 21,5^0 bestimmt im flüssigen Zustande und bei 35,5^0 ebenso bestimmt im gasförmigen. a und b haben beide Mal dieselben Werthe, und somit lässt sich unsere Formel auf beide Zustände anwenden.

* Aus den vorhergehenden Betrachtungen geht schon zur Genüge hervor, wie schwer es sein wird, experimentelle Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit von Gasen innerhalb weiter Druck- und Temperaturgrenzen mit solcher Genauigkeit anzustellen, dass die Resultate der Beobachtungen der gegebenen Zustandsgleichung einigermassen genau entsprechen. Sogar die Werthe von einem so gewissenhaften und geschickten Experimentator, wie Regnault, dessen Untersuchungen als classische bezeichnet werden können, mussten erst einer eingehenden Prüfung unterworfen werden, um brauchbare Resultate zu geben. Mit das hauptsächlichste Hinderniss für die genauere Verification bildet, wie schon oben (p. 88) bemerkt, die Art der Druckmessung, welche in den hierhergehörigen Fällen bis jetzt durch die Volumenverminderung einer abgeschlossenen Menge eines der sogenannten permanenten Gase, Luft, Stickstoff oder Wasserstoff unter Zugrundelegung des Mariotte'schen Gesetzes gemacht wurde. Die Zusammendrückbarkeit des Stickstoffs ist allerdings von Cailletet und Amagat[1]) durch directe Quecksilberdrucke untersucht worden, doch stimmen ihre Werthe nicht genügend mit einander überein, um eine für unsere Zwecke hinreichend genaue Druckmessung abgeben zu können. Andrews[2]) hat die oben be-

[1]) Cailletet, C. R. 88, p. 61. 1879; Amagat, C. R. 89, p. 437. 1879; Beibl. 3, p. 253 u. 4, p. 19. Vergl. Roth, Wied. Ann. 11, p. 1, 1880.

[2]) Andrews, Phil. Mag. (5) 1, p. 78. 1876; Beibl. 1, p. 21. 1877.

sprochenen Untersuchungen über Kohlensäure später auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt, doch ist die Uebereinstimmung derselben mit unserer Zustandsgleichung eine viel weniger gute zu nennen. Es kommt noch dazu, dass nicht genau ersichtlich ist, ob zur Druckmessung Wasserstoff oder Luft verwandt wurde, welche Gase zur Uebertragung auf wirkliche Quecksilberdrucke eine gerade entgegengesetzte Correction bedürfen.

Janssen[1]) hat mit dem Andrews'schen Apparat Stickoxydul untersucht und dabei in besonders sorgfältiger Weise die Daten des kritischen Punktes bestimmt. Aus denselben folgt in weiter unten zu erläuternder Weise $a = 0,00742$ und 0,00194, sodass also für dieses Gas die Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{0,00742}{v^2}\right)(v - b) = 1,00742(1 - b)(1 + \alpha t)$$

werden würde. Werden nun die Janssen'schen Beobachtungsresultate ganz in derselben Weise behandelt, wie oben die Andrews'schen, so berechnen sich aus p (in Atm.) und dem Volumen v die Werthe für b, wie sie die folgenden Tabellen wiedergeben.

25,15°			23,2°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
51,50	1383	189	45,11	1862	179
57,85	1056	189	47,85	1716	177
59,44	744	195	51,29	1539	178
62,30	403	188	55,70	1324	177
			57,40	1241	180

38,40°			43,8°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
55,34	1449	185	65,19	1154	85 NB.
70,86	869	102	73,15	910	193
73,49	785	195	80,80	684	197
75,13	711	196	84,37	555	197
76,12	647	196	90,03	402	190

Der mit NB. bezeichnete Werth darf wohl bei der zuerst ausgezeichneten Uebereinstimmung einer fehlerhaften Beobach-

[1]) Janssen, Stikstofoxydule in den vloeibaren en gasv. toestand. Inaug.-Dissert. p. 50. Leyden 1877; Beibl. 2, p. 136. 1878.

tung oder Ausrechnung zugeschrieben werden. Für Kohlensäure und Aethylen geben die folgenden Tabellen eine Reihe von Werthen, die mit einem dem Andrews'schen ganz ähnlich construirten Apparat gefunden wurden.[1]) Es ist dabei keine Correction für das zur Druckmessung verwandte Luft- resp. Stickstoffvolumen berücksichtigt worden, ebenso wenig wie bei den oben berechneten Werthen von Janssen für Stickoxydul. Die Bezeichnungen sind dieselben. Für Aethylen ist später vom Verfasser selbst[2]) (vergl. weiter unten p. 107) ebenfalls aus dem kritischen Druck (58 Atm.) und der kritischen Temperatur (9,3°) $a = 0,00786$ und $b = 0,00224$ bestimmt worden und ist dieser Werth von a der Berechnung zu Grunde gelegt.

Kohlensäure.

49,5°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$
20	5442	263
30	3405	240
40	2443	268
50	1846	287
60	1419	268
70	1248	290
80	881	264
	Mittel	269

	99,6°		183,8°	
p	$10^5 v$	$10^5 b$	$10^5 v$	$10^5 b$
20	6535	306	8199	297
25	5146	294	6519	297
30	4194	267	5410	296
35	3544	271	4603	290
40	3072	284	3999	297
45	2723	300	3528	293
50	2415	302	3185	293
55	2176	305	2890	318
60	1950	300	2629	293
65	1752	283	2377	285
70	1601	281	2167	267
75	Mittel	290	2008	266
80			1873	269
85			1756	271
			Mittel	288

[1]) Roth, Wied. Ann. 11, p. 1. 1880.

[2]) van der Waals.

Aethylen.

18^0			$50{,}2^0$		
p	$10^5 v$	$10^4 b$	p	$10^5 v$	$10^4 b$
15,63	6400	26	17,50	6400	25
16,50	6000	24	18,53	6000	25
18,15	5400	24	20,35	5400	23
19,40	5000	24	21,85	5000	23
21,75	4400	25	24,60	4400	24
23,75	4000	25	26,85	4000	25
27,05	3400	21	30,80	3400	21
29,65	3000	21	34,40	3000	23
32,90	2665	23	42,15	2368	25
39,20	2132	24	53,15	1776	25
48,50	1599	25			

$99{,}6^0$			$182{,}8^0$		
p	$10^5 v$	$10^4 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
20,50	6400	26	25,70	6400	29.
21,65	6000	24	27,50	6000	32?
24,00	5400	23	30,15	5400	28
25,85	5000	26	32,55	5000	28
28,80	4400	22	37,00	4400	29
32.50	4000	32?	40,20	4000	26
36,90	3400	23	47,45	3334	26
41,40	3000	25	52,80	3000	27
57,75	2050	25	62,05	2508	26

Beinahe überall zeigt sich mit steigender Temperatur eine Zunahme von b, doch sind wohl noch genauere Untersuchungen nöthig, um ein entscheidendes Urtheil hierüber fällen zu können.

e) Kritische Temperatur.

Unwillkürlich drängt sich uns die Frage auf: Wie kommt es, dass unter 30,9 Grad einige Volume unmöglich zu sein scheinen, während doch oberhalb derselben Temperatur alle Volume gleich möglich waren? Die folgenden Betrachtungen sollen diese Frage beantworten und zugleich die beste Anwendung unserer Formel geben.

Ueberblicken wir bei constantem t den Verlauf der durch

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$$

dargestellten Curve, wobei v Abscisse und p Ordinate sein soll. Die Curve ist also eine Isotherme. Mit Vernachlässigung von a und b haben wir eine gleichseitige Hyperbel, die man denn auch bisher als Isotherme für sogenannte vollkommene Gase betrachtet hat. Jedoch bei Kohlensäure, sogar bei Luft und Wasserstoff sahen wir, dass man die Constanten nicht gleich 0 betrachten kann. Der wirkliche Verlauf dieser Curve ergiebt zunächst eine bemerkenswerthe Eigenschaft dadurch, dass für gegebene p die Isotherme zur Berechnung von v eine Gleichung dritten Grades liefert. Eine derartige Gleichung hat bekanntlich eine oder drei Wurzeln. Infolge dessen schneiden Parallelen zur Volumenaxe die Isotherme entweder in einem oder in drei Punkten. Mit anderen Worten: Bei gegebenem Druck und Temperatur sind entweder drei Volume möglich oder nur eines. Das Resultat, dass bei gegebener Temperatur drei Volumen möglich sind, befremdet gewiss. Bei einigen t kennen wir den Körper im flüssigen und im gasförmigen Volumen; wem entspricht nun das dritte? Man denke ja nicht an das Volumen, das der Körper im festen Zustande einnimmt, der liegt ganz ausserhalb unserer Betrachtungen. Gleich werden wir sehen, dass das dritte Volumen grösser als das flüssige, und kleiner als das gasförmige ist. Man braucht nur eine solche Isotherme, z. B. die von 13,1^0, zu zeichnen, um über die Verhältnisse klar zu werden (Taf. II Fig. 1). Nimmt man dann p gleich dem Druck des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur, oder gleich dem Druck, unter dem die Flüssigkeit steht, wenn sie zugleich mit ihrem Dampf sich in einem gegebenen Raum befindet, so erhellt, dass das dritte Volumen in dem Theile der Isotherme liegt, für den dp/dv positiv ist. Dies bedeutet wohl die theoretische Möglichkeit dieses Volumens, aber auch, dass dann der Körper sich im labilen Gleichgewicht befindet. Stellen wir uns einen Augenblick dieses Volumen verwirklicht vor, so wird bei einer unendlich kleinen Verminderung desselben ein Zustand vorhanden sein, der nur einen geringeren als den wirklich vorhandenen Druck erfordert und folglich wird der Körper mit beschleunigter Bewegung das kleinere Flüssigkeitsvolumen einnehmen.

Habe ich hiermit, soweit mir bekannt ist, zum ersten Mal theoretisch die Existenz des dritten Volumens nachgewiesen,

so bin ich doch nicht der Erste, der dieses dritte Volumen vermuthet hat. James Thomson[1]) hat schon den glücklichen Gedanken gehabt, aus dem durch den Versuch gelieferten Theil der Isotherme das Stück, welches zu nicht vorkommenden Volumen gehört, zu construiren und zwar ganz analog der aus meiner Formel resultirenden Curve.[2])

Um die Uebereinstimmung noch mehr ins Auge fallen zu lassen, habe ich neben Fig. 1, die unsere Isotherme wiedergiebt, Fig. 2 u. 3 (Taf. II) aus Maxwell entnommen.[3])

Betrachten wir von einer Isotherme unter 30,9 Grad das Stück $HGCBA$. Der Versuch giebt Alles rechts von G und links von C. Nicht besonders glücklich war es von Maxwell, C und G durch eine Grade zu verbinden. Das Stück $GFEDC$ hat Thomson selbst daneben gezogen. Der Punkt E giebt dann die Grösse des dritten bei diesem Druck und dieser Temperatur möglichen Volumens an (die gewählte Isotherme ist die von 13,1^0). Dann ist nach der vorhergehenden Tabelle das durch G angedeutete Dampfvolumen gleich 0,012332, das durch C angedeutete Flüssigkeitsvolumen gleich 0,0022647. Die dritte Wurzel unserer Gleichung giebt den Punkt E.

Für die Bestimmung der Grenzen, innerhalb deren E liegt, haben wir ein Mittel in der Gleichung

$$\frac{dp}{dv} = -\left\{\frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\}.$$

Für sehr grosse Werthe von v ist der Ausdruck offenbar negativ; zwischen den beiden grössten Wurzeln, welche $dp/dv = 0$ machen; positiv; zwischen den beiden kleinsten Wurzeln wieder negativ. Die zwei grössten Wurzeln werden im Allgemeinen die Grenzen sein, zwischen denen kein mögliches Volumen liegt. In der Zeichnung sehen wir sie durch D und F angedeutet. Zugleich geben sie durch Substitution in die ursprüngliche Gleichung einen Maximal- und einen Minimaldruck an.

---

[1]) Maxwell, Theory of Heat, p. 125.

[2]) Siehe den Bericht der Mittheilung von James Thomson in den „Transactions of the British Association 1871, p. 30".

[3]) In Fig. 1 ist der Druck von 1 Atmosph. durch 1 mm und b durch 10 mm dargestellt; die gezeichnete Isotherme ist die von 13,1^0.

Wir finden die zwei erwähnten Wurzeln von $dp/dv = 0$ ungefähr gleich 0,0085 und 0,0056 und dazwischen liegt das dritte Volumen. Aber nur zwischen dem genannten Maximal- und Minimaldruck schneidet eine Parallele zur Axe die Isotherme in 3 Punkten. Bei Drucken unterhalb des Minimaldrucks ebenso wie oberhalb des Minimaldrucks ist nur ein Volumen möglich. Im ersten Falle ein dampfförmiges, im zweiten ein flüssiges.

Ueberraschend scheint es, dass auch noch bei kleinerem Druck als dem des gesättigten Dampfes ein flüssiges Volumen möglich ist. Doch wird dies aus den Versuchen von Donny und Anderen weniger befremdlich.

Luftfreie Flüssigkeiten in luftleeren Gefässen, deren eines Ende man kalt hält, können zu sehr hoher Temperatur erhitzt werden, ohne zu kochen. Dann hat man doch Flüssigkeiten unter geringerem Druck als dem der Maximalspannung des Dampfes bei dieser Temperatur. Natürlich ist dann auch das unter geringerem Druck stehende Flüssigkeitsvolumen grösser wie gewöhnlich bei dieser Temperatur. Der Punkt D, dessen Lage wir aus $dp/dv = 0$ berechnet haben, giebt somit das grösste Flüssigkeitsvolumen an, das bei einer bestimmten Temperatur möglich ist. Und der zu D gehörige Minimaldruck ist der niedrigste Druck, wobei die Flüssigkeit noch Flüssigkeit bleiben kann. Die hier gewählte Isotherme gestattet nicht, den Druck auf flüssige Kohlensäure bis auf 0 herabsinken zu lassen. Interessant ist aber die Frage, wie sich dies bei anderen Temperaturen verhält. Ohne unsere Gleichung würden wir diese Frage kaum beantworten können. Setzen wir in derselben $p = 0$ und suchen v, so finden wir neben $v = \infty$, welches wegfällt:

$$v = \frac{a}{2(1+a)(1-b)(1+\alpha t)} \pm \sqrt{\left\{\frac{a^2 - 4ab(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{4a^2(1+a)^2(1-b)^2(1+\alpha t)^2}\right\}}.$$

Soll v einen reellen Werth erhalten, so muss

$$a > 4b(1+a)(1-b)(1+\alpha t),$$

oder die Temperatur t, bei der dies noch möglich sein soll, muss den Maximalwerth haben:

$$1 + \alpha t = \frac{a}{4b(1+a)(1-b)}$$

$$\text{und } v = 2b.$$

Somit bei einer Temperatur von ungefähr -16^0 und bei einem Volumen von ungefähr 0,0046; gerade das Volumen, bis zu dem unsere Formel constante Werthe von b giebt. Wir werden gleich noch zeigen, wie man zu dem Maximalwerthe von t ohne Kenntniss von a und b kommt. Bei niedrigeren Temperaturen, als den hier bestimmten, fällt zwischen den beiden Werthen von v, für die der Druck 0 ist, der Druck negativ aus.

Noch ein Theil der Isotherme ist zu erklären und zwar derjenige, der zwischen G und F liegt. Wir haben hier die Frage zu stellen: Kann der vom Dampfe ausgeübte Druck grösser sein als der gewöhnlich mit Maximalspannung bezeichnete? Die Beantwortung dieser Frage ist schwieriger, doch giebt es einige Gründe, die uns auch diese bejahen lassen. Die Maximalspannung der Dämpfe ist ja keine absolut constante Grösse. Sie hängt nicht allein von dem Dampfe selbst ab, sondern auch von der in demselben Raume befindlichen Flüssigkeit. So ist die Dampfspannung über Wasser, in dem Salz aufgelöst ist, kleiner als über reinem Wasser. Selbst die Oberfläche der Flüssigkeit hat Einfluss auf die Spannung des gesättigten Dampfes. W. Thomson[1]) hat nachgewiesen, dass oberhalb einer capillaren Concavoberfläche die Spannung geringer und oberhalb einer Convexoberfläche grösser ist, als über einer durch eine ebene Fläche begrenzten Flüssigkeit. Somit ist in einem Raume, dessen Wände vollkommen trocken, und in dem nur eben kleine Flüssigkeitstropfen vorhanden sind, die Spannung grösser, als die wir gewöhnlich als Maximalspannung bezeichnen. Ist kein einziger Tropfen mehr vorhanden, dann wird die Spannung auf den höchsten Betrag gebracht werden können.

* In einer Abhandlung über das Verhalten der Kohlensäure[2]) macht Clausius in Bezug auf das Verhältniss der hier theoretisch nachgewiesenen Krümmung der Isotherme $HGFEDCB$ zu der dem wirklichen Vorgang entsprechenden

---

[1]) Maxwell, Theory of Heat, p. 267.

[2]) Wied. Ann. 9. p. 337. 1880.

Geraden GEC einige Mittheilungen, die nicht ohne Interesse sein dürften. Zwischen den beiden durch die Punkte G und C bezeichneten Zuständen des Körpers giebt es zwei Wege, auf welchen der Stoff aus dem einen Zustand in den anderen übergehen kann. Die Combination dieser beiden Wege können wir als einen umkehrbaren Kreisprocess betrachten und muss dafür die Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

gültig sein, wo dQ ein Element der von aussen her zugeführten positiven oder negativen Wärmemenge bedeutet. T ist hier constant, also vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\int dQ = 0.$$

Es folgt daraus, dass die während des Kreisprocesses verrichtete theils positive, theils negative äussere Arbeit sich aufheben muss. Da nun die zu den beiden Abschnitten des Kreisprocesses gehörenden Ueberschüsse der positiven über die negative Arbeit durch die von der Geraden und der Curve eingeschlossenen Flächenräume dargestellt werden, wobei der über der Geraden liegende Flächenraum einen positiven, der unterhalb einen negativen Ueberschuss repräsentirt, so müssen diese beiden Flächenräume einander gleich sein.[1])

Untersuchen wir nun noch aus dem Verlaufe der Isotherme den Einfluss, den wachsende Werthe von t ausüben.

Die Grenzen, zwischen denen bei 21,45° unmögliche Volume auftreten, sind für die Punkte D und F der Isotherme ungefähr

$$v_1 = 0{,}008, \qquad v_2 = 0{,}006.$$

[1]) Die Gleichheit der Flächenräume ist zuerst von Maxwell (Nature 1875) ausgesprochen worden. Der Beweis Maxwell's beruht auf dem Axiom, dass bei gleicher Temperatur kein Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern stattfindet. Der von Clausius gegebene Beweis stützt sich auf das zweite Gesetz der mechanischen Wärmetheorie. Beide Beweise benutzen einen Erfahrungssatz in einem Fall, der durch das Experiment nicht verwirklicht werden kann und sind daher nicht über jeden Zweifel erhoben. Der Satz Maxwell's ist aber weniger Bedenken unterworfen, als der von Clausius. — Man kann aber auch den Satz der gleichen Flächenräume aus den Betrachtungen von Gibbs über die thermodynamische Oberfläche (Gibbs, on the equilibrium of heterogeneous substances) ableiten. (Nachträgliche Anmerkung des Verfassers.)

Diese Wurzeln rücken bei höheren Isothermen einander näher, für die von 31° sind sie imaginär. Es ist also bei dieser Isotherme die Krümmung *FEDCB* weggefallen. Somit kann dann eine Linie parallel der *X*-Axe diese Isotherme niemals in drei Punkte schneiden. Um die Anfangstemperatur für zu berechnen, bestimmen wir p und t so, dass die üngliche Gleichung drei zusammenfallende Wurzeln hat. Zu dem Ende schreiben wir dieselbe in der Form:

$$v^3 - \left\{b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p}\right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} - 0.$$

Sei die dreifache Wurzel x, so ist:

$$3x = b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p}$$

$$3x^2 = a/p$$

$$x^3 = ab/p$$

oder:

$$x = 3b, p = a/27b^2$$

$$1 + \alpha t = \frac{8}{27} \frac{a}{(1+a)} \cdot \frac{1}{b(1-b)}.$$

Die Bedeutung dieser Temperatur, von Andrews die kritische genannt, ist aus dem Vorstehenden klar. Unterhalb derselben kann ein Körper sowohl im sogenannten dampfförmigen, wie im sogenannten flüssigen Zustande vorkommen, je nach dem äusseren Druck; bei bestimmten Drucken in beiden Zuständen, aber oberhalb nur in einem einzigen, ganz ohne Rücksicht auf den Druck. Hier braucht man also die Verflüssigung des Körpers gar nicht zu versuchen. Die Ehre der Entdeckung dieser merkwürdigen Thatsache, die unsere Ansichten über die sogenannten permanenten Gase, und ebenso im Allgemeinen die über die Verflüssigung der Gase ändert, gebührt Andrews[1]).

Dass es nicht so leicht war, diesen Schluss aus den Versuchen zu machen, erhellt unter Anderem aus den Beobach-

---

[1]) Faraday deutet schon darauf hin. Er schreibt das Misslingen der Verflüssigung von Luft der zu hohen Temperatur zu. Man scheint jedoch wenig darauf geachtet zu haben. Siehe Fortschr. d. Phys., 1845, p. 130. (Auch vermuthet Faraday schon speciell für Kohlensäure das Eintreten des „Cagniard de la Tour'schen Zustandes" bei 90° F. = 30,2° C. Vergl. Pogg. Ann. Ergbd. 2, p. 210. 1848. Der Uebersetzer.)

tungen von Regnault, der im guten Glauben Maximalspannungen von Kohlensäure noch über 40° angiebt. Freilich veranstaltete Regnault seine Versuche in metallenen Gefässen und konnte also den wirklichen Vorgang nicht wahrnehmen.

Dass die noch vielfach herrschenden Ansichten von der Verflüssigung der Gase eine Verbesserung nöthig haben, sehen wir unter anderen an dem oft für die Verflüssigung gebrauchten Ausdruck, dem „Condensiren der Gase“. Man betrachtet dies somit als eine Function des Volumens. Auch muss wohl die gewöhnliche Behauptung, dass ein Gas durch Druck flüssig wird, und dass dies eine den Druck vermindernde Abkühlung befördert, gerade umgekehrt aufgestellt werden. Ein Gas wird flüssig durch Abkühlung selbst ohne nennenswerthen Druck. Regnault hatte auch keineswegs richtige Begriffe über die Verflüssigung von Gasen, was wir aus folgenden Worten von ihm sehen: „Par la quantité d'acide carbonique, que l'on a fait sortir de l'appareil à la fin des expériences, on a reconnu, que même à la temperature de + 40°, il devait rester beaucoup d'acide carbonique liquide“.

Ich habe wohl hiermit diese bis jetzt räthselhafte Thatsache erklärt, wenigstens soweit man Erklärung einer Erscheinung den Beweis, dass sie eine Folge eines allgemein gültigen physikalischen Gesetzes ist, nennen kann. Durch die drei gegebenen Formeln ist man im Stande, wenn die beiden Constanten des Körpers bekannt sind, sowohl kritische Temperatur, als kritisches Volumen und Druck in sehr einfacher Weise zu bestimmen. Der Versuch ergiebt hinreichend genau die kritische Temperatur. Kritisches Volumen nenne ich dasjenige, dem sich ein Flüssigkeitsvolumen unter der Spannung seines gesättigten Dampfes in der Nähe der kritischen Temperatur nähert. Der Druck bei dieser Grenze ist der kritische Druck. Auch die beiden letzteren Grössen sind experimentell, freilich schwieriger zu bestimmen.

Mit Hülfe der von uns angenommenen Werthe von a und b berechnen wir die kritische Temperatur aus

$$(1 + \alpha t) = \frac{8}{27} \frac{a}{(1 + a)(1 - b) b},$$

und finden mit $a = 0,00874$ und $b = 0,0023$ den Werth $32,5^0$. Das Resultat ist sehr befriedigend, besonders wenn wir bedenken, dass ein Fehler im Verhältniss a/b fast 100mal vergrössert auf t übergeht. Hätten wir umgekehrt aus $t = 30,9$ das Verhältniss a/b bestimmt, so erhielten wir bei $a = 0,00874$ für b den Werth 0,0023 wieder. In dieser Weise wollen wir von der kritischen Temperatur Gebrauch machen. Für das Verhältniss a/b giebt sie sehr annähernd den Werth $27(1 + \alpha t)/8$. Nach Andrews ist das krititische Volumen der Kohlensäure bei $31,1^0$ $1/169$ von dem bei derselben Temperatur unter dem Drucke einer Atmosphäre eingenommenen, also ungefähr 0,0066. Hieraus folgt $b = 0,0022$.

Weniger befriedigend fallen die Werthe für den Druck aus. Er berechnet sich aus $p = a/27b^2$ auf ungefähr 61 Atmosphären, während die Beobachtung am Manometer die Luft auf 1/73 comprimirt ergab, also ungefähr ein Druck von 70 Atmosphören. Vielleicht ist diese beim ersten Blick gross scheinende Differenz von 61 und 70 Atmosphären der kleinen Luftmenge, die in der Kohlensäure aufgelöst war, zuzuschreiben, welche jedenfalls eine Verminderung der Constante a hervorbringen muss. Nun beträgt aber bei diesem v der Werth von a/v^2 mehr als 200 Atmosphären. Ist der kritische Druck p wirklich gleich 70 Atmosphären, so würde man die moleculare Anziehung 191 Atmosphären haben gleichsetzen müssen und hätte das zu dem Werthe 0,00835 für a geführt. So gross kann der Unterschied wohl nicht sein, den a durch die geringe Menge vorhandener Luft zu erleiden hätte. Aber in jedem Fall ist dieselbe von Einfluss auf diese Differenz gewesen. Die Beobachtung der Erscheinungen des kritischen Punktes bietet nicht genügende Anhaltspunkte, um den augenblicklichen physikalischen Zustand des Körpers zu erkennen, aber speciell an einer dieser Erscheinungen lässt sich prüfen, ob die Beobachtungen ganz einwurfsfrei sind.

Durch Elimination von a und b erhalten wir näherungsweise:

$$(\mu) \qquad \tfrac{3}{8}(1 + \alpha t) = p\,v.$$

Die erste Seite dieser Gleichung hat den Werth 0,4174, mit $v = 0,0066$ ergiebt sich p zu 63,3 Atmosphären. Die ge-

nauere Gleichung hat die Form:

$$(\nu) \qquad \tfrac{3}{8}(1+\alpha t) = \frac{p\,v}{(1+3\,p\,v^2)\left(1-\frac{v}{3}\right)}$$

wodurch p auf 63,5 Atmosphären steigt. Obschon hier mehr Uebereinstimmung erzielt worden ist, muss doch wohl beim Versuch noch ein störender Einfluss vorhanden gewesen sein.

Weiter lehrt Gleichung (μ), dass die Dichte beim kritischen Punkte fast $^8/_3$ mal so gross ist, als nach dem Gesetz von Boyle und Gay-Lussac. Die Versuche von Cagniard de le Tour, der schon im Jahre 1822 für Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Wasser etc. diesen Zustand nachwies, sollen in gewissem Sinne als Prüfstein für diese Folgerungen unserer Betrachtungen dienen.[1])

Die kritische Temperatur können wir durch Cagniard de la Tour als ziemlich genau bestimmt betrachten, wenn wir es auch als blos zufällig bezeichnen müssen, dass wirklich ebenso das kritische Volumen vorhanden war. Die Untersuchungsmethode war der von Bunsen zur Bestimmung des Einflusses des Druckes auf den Schmelzpunkt einiger Körper analog. Sonach hing das Volumen des Körpers bei der kritischen Temperatur ganz von der zufällig anwesenden Flüssigkeitsmenge ab. Aus der ersten Tabelle[2]) ersehen wir, dass, wenn das Volumen der Flüssigkeit ursprünglich bei Aether gleich 7 war, das Volumen des Dampfes gleich 20 gesetzt werden konnte. Dies giebt in unsere Einheiten übersetzt für das Dampfvolumen $20/7 \,.\, 1{,}41 \,.\, 1/302 = 0{,}01334$. Der Druck war 37,5 Atmosphären, somit $p\,v = 0{,}5$. Für die kritische Temperatur $187{,}5^0$ ist $1+\alpha t = 1{,}686$. Demnach $p\,v/(1+\alpha t) = 0{,}3$; wofür unsere Gleichung 0,375 fordert. Bei einem zweiten Versuch mit einer anderen Menge Aether war das Dampfvolumen gleich 0,02668 und der Druck ganz im Widerspruch mit dem vorigen Versuch gleich 42 Atmosphären. Hieraus finden wir $p\,v = 1{,}12$ und $p\,v/(1+\alpha t) = 0{,}66$. Da beim zweiten Versuch das Volumen sogar doppelt so gross war, wie beim ersten, sehen wir, dass Cagniard de la Tour's

1) Ann. de chim. et de phys. **21**, p. 178, **22**, p. 413.

2) l. c. 22. 411.

Versuche offenbar an und für sich wenig Aufschluss über das kritische Volumen geben. Den kritischen Druck dagegen kann man wenigstens näherungsweise berechnen, denn da beim kritischen Punkt die Isotherme der Volumenaxe parallel verläuft, so wird ein grosser Fehler in v nur einen kleinen in p verursachen. Berechnen wir aus $t = 187{,}5$ und $p = 37{,}5$ die Werthe von a und b, so finden wir $a = 0{,}027$ und $b = 0{,}005$. Darnach ist das kritische Volumen $= 0{,}015$. So war das zuerst wahrgenommene zu klein, das zweite zu gross. Und da, wie wir gleich zeigen werden, das Product pv bei der kritischen Temperatur fortwährend abnehmen muss bis $v = 2{,}2\,b$, so kann es auch nicht befremden, dass beim ersten Versuch pv zu klein, beim zweiten zu gross gefunden wurde.

Für Schwefelkohlenstoff finden wir[1] $t = 262{,}5$ und $p = 78$. Daraus wird $a = 0{,}022$ und $b = 0{,}0032$. Ferner das kritische Volumen $= 0{,}0096$. Das bei dem Versuch vorhandene Volumen giebt Cagniard de la Tour als Dampfvolumen zu 20 an, während das Flüssigkeitsvolumen gleich 8 war; somit in unseren Einheiten $20/8 \,.\, 0{,}81 \,.\, 191 = 0{,}007$. Hier war somit das Volumen wieder kleiner als das kritische und können wir das Product pv auch kleiner als $0{,}375\,(1 + \alpha t)$ erwarten. Wir finden denn auch entsprechend pv gleich $0{,}276\,(1 + \alpha t)$. Dass Cagniard Volume wählte, die, mit einer Ausnahme, wo er absichtlich ein zu grosses nahm, immer kleiner sind als das kritische Volumen, hat wohl seinen Grund darin, dass er seinen Apparat gerade soweit füllte, dass er bei der kritischen Temperatur noch nicht zersprengt werden konnte. Aus dem Verlauf der Isotherme sieht man, dass erst bei Volumen unter $3b$ der Druck so schnell steigen kann, dass die Gefahr des Zerspringens vorhanden ist.

Mit Hülfe der kritischen Temperatur können wir auch einen einfacheren Ausdruck für die Maximaltemperatur finden, bei der eine Flüssigkeit unter dem Druck 0 existiren kann; wo also die Attraction der Molecüle der Wärmebewegung das Gleichgewicht hält. Zu dem Ende müssen wir jedenfalls die Verdampfung hindern, etwa durch eine Oelschicht auf der luft-

---

[1] l. c. 22, 413.

freien Flüssigkeit. Oben sahen wir, dass dies bei einem Volumen $2b$ für eine Temperatur statt fand, die aus:

$$(1 + \alpha t) = \frac{a}{4b(1 + a)(1 - b)}$$

berechnet wird.

Nennen wir die kritische Temperatur t_1 und die hier gesuchte t_2, so finden wir $1 + \alpha t_2 = 27/32 (1 + \alpha t_1)$.

Bei Kohlensäure ergiebt dies für t_2 ungefähr $- 16^0$. Für Wasser, dessen kritische Temperatur 412^0 beträgt, ist $t_2 = 325^0$.

Auch für Luft sind Beobachtungen bei hohem Druck von Cailletet gemacht worden. Dieselben bestätigen die Richtigkeit unserer Formel und gestatten gleichzeitig einige wichtige Folgerungen. Cailletet theilt nämlich für jeden Druck das Product aus Druck in Volumen mit; wahrscheinlich nimmt er als Einheit dasjenige Product, welches die zu den Versuchen angewandte Luft bei 15^0 liefert. Dies Product nimmt natürlich ab, jedoch nicht unbegrenzt. Cailletet findet zwischen 60 und 80 Atmosphären einen Minimalwerth für dasselbe. Sehen wir zu, ob dies aus unserer Gleichung abgeleitet werden kann. Aus:

$$p = \frac{(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt:

$$pv = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)\frac{v}{v - b} - \frac{a}{v}$$

und:

$$\frac{d(pv)}{dv} = -(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)\frac{b}{(v - b)^2} + \frac{a}{v^2} = 0$$

oder:

$$(\pi) \qquad \frac{v^2}{v - b^2} = \frac{a}{b(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)}.$$

Ist p in Atmosphären gegeben, v in Theilen des von der Luft bei t^0 uuter dem Drucke von einer Atmosphäre eingenommenen Volumens, so ist $a = 0{,}002812$ und $b = 0{,}00197$ und somit $v/(v - b)$ ungefähr 1,16 oder $v = 7{,}25 b = 0{,}014326$. Mit diesem Werth von v erhalten wir für p 72 Atmosphären.

Bei noch höherem Druck findet Cailletet das Product wieder gleich der Einheit. Um den Druck für diesen Fall zu suchen, schreiben wir die Gleichung:

$$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t).$$

Setzen wir hierin $p v = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$, so werden wir für p ungefähr denselben Werth finden müssen, wie Cailletet bei $p v = 1$. Es ist dann:

$$\frac{p}{v} - \frac{a b}{v^2} = b p = \frac{b(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)}{a}$$

oder $v = 3{,}84 b$ und $p = 140$ Atmosphären.

Cailletet beobachtet bei ungefähr 180 Atmosph. $p v = 1$. Der Unterschied ist freilich gross, allein da die Messung des Volumens bei hohen Drucken einen grösseren Fehler ergeben muss, so können wir, selbst die Genauigkeit unserer Constanten angenommen, keine grosse Uebereinstimmung mit unserer Berechnung erwarten.

Die 1879 von Amagat publicirten Beobachtungen über die Compressibilität der Gase bei hohen Drucken[1]) bestätigen die Genauigkeit unserer für die Luft gegebenen Formel, wie aus der folgenden Tabelle erhellt. Der Druck p ist in Metern Quecksilber gegeben und enthält Columne I das berechnete, Columne II das beobachtete Product $p.v$ multiplicirt mit 10^3.

p	I	II	p	I	II	p	I	II
1	1	1	45,24	—	978	78,67	984	—
9,94	994	—	48,86	977	—	84,22	—	980
19,77	998	—	55,50	—	977	89,03	989	—
24,07	—	984	58,64	977	—	99,85	998	—
29,53	984	—	64,00	—	977	101,47	—	990
34,90	—	982	68,55	979	—	111,09	1009	—
39,25	981	—	72,16	—	978	133,89	—	1009

Diesen Beobachtungen zufolge ist der Minimalwerth von $p v$ bei $p = 80$ Atm. und würde ein Zeichenwechsel bei $p = 150$ Atm. sich ergeben.

Für Wasserstoff findet Cailletet, entsprechend den Beobachtungen von Regnault, für $p v$ stets wachsende Werthe. Da a hier viel kleiner war als b, fast gleich Null, kann weder ein Maximal- noch ein Minimalwerth für $p v$ existiren. Wir fänden nämlich $v < v - b$, um obiger Gleichung (π) Genüge zu leisten. Früher hatten wir für b bei Wasserstoff den Werth

[1]) C. R. 89, p. 437—439. 1879. Beiblätter 4, p. 19. 1880.

0,00065 bekommen; in unseren jetzigen Einheiten wird derselbe ungefähr 0,00049. Nun beobachtet Cailletet das Product pv bei 100 Atmosph. gleich 1/0,9552. Daraus ergiebt sich $b = 0{,}00047$. Bei 250 Atmosph. ist das Product 1/0,9001. Daraus $b = 0{,}00045$. Bei 605 Atmosph. ist $pv = 1/0{,}758$; somit $b = 0{,}00053$. So sehen wir selbst bei so ungeheuren Drucken unsere für Wasserstoff gegebenen Constanten sehr gut bestätigt. Zugleich erhellt auch die geringe Grösse von a. Als allgemeinen Ausdruck für das Volumen, bei dem pv ein Minimalwerth ist, erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}.$$

Für die kritische Temperatur wird die rechte Seite dieser Gleichung 27/8 und daraus $v = 2{,}2b$. Somit tritt bei der genannten Temperatur die Erscheinung, welche Cailletet an Luft bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete, erst bei einem Volumen merklich unterhalb des kritischen ein. Um dieselbe noch bei Werthen von v grösser als $2b$ wahrnehmen zu können, muss die Temperatur der Bedingung

$$\frac{(v-b)^2}{v^2} = \frac{27}{8}\,\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}$$

genügen, wo die kritische Temperatur mit t_1 bezeichnet ist, oder:

$$1 + \alpha t = \frac{27}{8}\,\frac{(v-b)^2}{v^2}(1+\alpha t_1).$$

Für $v > 2b$ muss $(v-b)/v^2 > \frac{1}{4}$ sein, oder:

$$1 + \alpha t > \frac{27}{32}(1+\alpha t_1).$$

* Weiter folgt aus den bisherigen Formeln, dass der Minimalwerth von pv die Gleichung:

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = (1+a)(1-b)\left\{2\sqrt{\frac{a}{b(1+a)(1-b)1+\alpha t)}} - \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}\right\}$$

genügt, welche durch Einführung der kritischen Temperatur t_1 übergeht in:

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = (1+a)(1-b)\left\{2\sqrt{\frac{27}{8}\,\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}} - \frac{27}{8}\,\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}\right\}.$$

Nimmt man $t = t_1$ an, so erhält man für pv den ungefähren Minimalwerth 0,3.

Zur Verification der eben gegebenen Beziehung sind vom Verfasser[1]) die Werthe Amagat's in der eben citirten Abhandlung für Aethylen herbeigezogen worden. Zu dem Ende war es nöthig, den kritischen Punkt von Aethylen experimentell zu bestimmen und wird mit Anwendung der Cailletet'schen Pumpe der kritische Druck zu 58 Atm., die kritische Temperatur zu 9,3° gefunden. Beiläufig bemerkt ist also Aethylen dasjenige Gas, dessen kritischer Punkt am leichtesten experimentell nachweisbar ist. In der oben (p. 100) angegebenen Weise erhält man aus den Daten des kritischen Punktes $a = 0{,}0101$ und $b = 0{,}0029$, und wird die Zustandsgleichung für Aethylen, wenn p in Metern Quecksilber gegeben ist:

$$p = \frac{1{,}0072\,(1 + \alpha t)}{v - 0{,}0029} - \frac{0{,}0101}{v^2}.$$

Baynes[2]), der ebenfalls mit Zugrundelegung der vom Verfasser gegebenen Werthe die Amagat'schen Zahlen für Aethylen auf unsere Formel angewandt hat, giebt:

$$p = \frac{0{,}0037\,(272{,}5 + t)}{v - 0{,}0024} - \frac{0{,}00786}{v^2},$$

wo p in Atmosphären ausgedrückt ist. Wir entnehmen der Abhandlung von Baynes die folgende Tabelle, in der p den Druck wieder in Atmosphären bedeutet, I ist das von Amagat beobachtete Product pv dividirt durch 23500 und II das aus der Formel für 20° berechnete. Die Werthe in I und II sind mit 10^3 multiplicirt.

p	I	II	p	I	II
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
59,38	522	624	233,58	807	805
72,86	416	387	282,21	941	940
84,16	399	392	329,14	1067	1067
94,53	413	413	398,71	1248	1254
110,47	454	456			

[1]) van der Waals: Die Zusammendrückbarkeit des Aethylens (Versl. en Mededeel. der k. Ak. van Wet., Afd. Natuurk. (2) 15. 1880; Beiblätter 4, p. 704. 1880).

[2]) Nature 22, p. 186. 1880.

Die Uebereinstimmung ist wohl eine ausgezeichnete zu nennen und weist der Verfasser ausserdem bei dem am meisten abweichenden dritten Werth nach, dass derselbe durch einen Druckfehler in der Tabelle von Amagat verursacht ist. Der Minimalwerth von $p v$ erreicht nicht ganz den obigen für die kritische Temperatur gegebenen Werth 0,3.

Der kleinste Werth von t, für den $p v$ noch einen Minimalwerth bei Volumen $> 2b$ haben wird, ist somit mit der höchsten Temperatur, unter der ein Körper ohne äusseren Druck bestehen kann, identisch. Da indessen bei der kritischen Temperatur der Minimalwerth erst für $v = 2{,}2b$ erreicht wird, und für niedrigere Werthe von t bei noch kleineren von v, somit bei solchen, die nach unseren obigen Betrachtungen unmöglich sind, oder bei denen der Körper sich im flüssigen Zustande befindet, so können wir die kritische Temperatur als die niedrigste annehmen, bei der sich Minimalwerthe von $p v$ beobachten lassen.

Oberhalb der kritischen Temperatur verdient der Körper mit Recht den Namen eines permanenten Gases. Mit mehr Recht, als man öfters glaubt, werden die Gase, welche man noch nicht hat flüssig machen können, als solche bezeichnet. Man darf diese nur nicht als die fünf einzigen permanenten Gase betrachten. Oberhalb 30,9^0 gehört auch Kohlensäure zu derselben Gruppe. Für Luft ergiebt sich als kritische Temperatur fast -158^0. Der kritische Druck beträgt 24,5 Atm. Somit liegt wohl der Druck in dem Bereich der Versuche, jedoch die Temperatur nicht. Bei Wasserstoff wird die kritische Temperatur wenig von -273^0 entfernt sein. Dass die Constante a bei Wasserstoff nicht merklich wird, soll nicht heissen, dass sie überhaupt nicht besteht. Jederzeit werden wir der Materie Anziehung zuerkennen müssen.

Schliesslich bleibt noch eine Frage offen: Wann kann man vom flüssigen, und wann vom dampfförmigen Zustand sprechen? Nach dem Vorhergehenden wird Niemand mehr den Uebergang beider Zustände als einen sprungweisen annehmen. Im Gegentheil sahen wir, wie beide Zustände in derselben Gleichung einbegriffen sind.

Weder Dichte noch Druck kommt dabei in Frage. Die Art der Bewegung kann in beiden Zuständen dieselbe sein,

ebenso die Grösse der molecularen Kraft. Es wird dann auch möglich sein, eine Dampfmenge in eine Flüssigkeitsmenge in ganz continuirlicher Weise zu verwandeln. Haben wir ein Volumen Kohlensäure von 13,1^0 unter geringerem Druck als der Maximalspannung, und verringert man bei derselben Temperatur das Volumen, so findet ein plötzlicher Uebergang statt und endlich bei einem ganz bestimmten Volumen ist die ganze Masse flüssig. Erwärmen wir aber den Körper bei constantem Volumen bis über die kritische Temperatur, wobei er also offenbar Gas bleibt, und verkleinern nunmehr das Volumen bis auf das des zweiten Zustandes, dann bleibt er fortwährend ein Gas, da ja oberhalb der kritischen Temperatur ein Körper nicht flüssig werden kann. Jetzt kühlen wir mit Beibehaltung des letzten Volumens ab. Aber auch hierbei findet nirgends ein Uebergang statt, indem der Körper homogen den ganzen Raum füllt. Wir können nun nicht umhin, das vorhin als Flüssigkeit bezeichnete jetzt Gas zu nennen. Die letzte Bemerkung habe ich Maxwell entlehnt.

Ein Mittel, um eine Uebersicht über den Verlauf der verschiedenen Isothermen zu bekommen, giebt die folgende Formel:

$$(p_t - p_0) = \frac{(1 + a)(1 - b)}{v - b} \alpha t.$$

Ist hiernach eine Isotherme construirt und ein Punkt einer zweiten bekannt, so kann man in einfacher Weise sämmtliche übrigen Isothermen finden.

Neuntes Kapitel.

Werthe von K.

Nunmehr können wir dazu übergehen, die Werthe der Constanten K, die Laplace in seiner Capillaritätstheorie eingeführt hat, für einige Körper näherungsweise zu bestimmen. Diese Grösse K ist ja nichts anderes als die Anziehung, durch die die Oberflächenschicht nach innen gezogen wird, und somit bekannt, sobald die Grösse a und das Volumen gegeben ist. Wir werden sie gleichfalls in Atmosphären ausdrücken. Indess sind die Beobachtungen für wenig Körper so zahlreich wie für Kohlensäure, die bei verhältnissmässig geringem Druck und

niedriger Temperatur ganz in der Nähe des kritischen Punktes sich befindet, und kann daher die Bestimmung von a für die meisten Körper nur in roher Annäherung geschehen. Wenn ich hier nun für einige Körper Werthe von K gebe, so geschieht dies nicht in der Ueberzeugung, damit zufrieden stellen zu können, sondern weil ich bei der vollständigen Unwissenheit, in der man sich jetzt dieser Grösse gegenüber befindet, sodass noch keine einzige auf wahrscheinliche Gründe fussende Vermuthung darüber ausgesprochen worden ist, es für wichtig erachte, überhaupt damit den Anfang zu machen. Laplace hat allerdings eine Vermuthung geäussert, kommt aber zu einem Resultat, das er selbst als unwahrscheinlich bezeichnet. Dadurch, dass er die Anziehung von Wasser auf Wasser der von Wasser auf Licht gleich setzt, findet er für die Grösse K das Gewicht einer Wassersäule, deren Höhe 10 000mal den Abstand der Erde von der Sonne beträgt. Jedoch nach unseren Ansichten über die Brechung des Lichtes wird man diese Vermuthung blos noch der Merkwürdigkeit halber beachten. Darin hat Laplace Recht, dass er sie für unendlich grösser hält als die zweite Grösse H.

Etwaige Ursachen einer Ungenauigkeit in der Berechnung der Werthe von K, selbst bei genauer Bestimmung von a, lassen sich noch in den möglichen Veränderungen der molecularen Ausdehnung mit der Temperatur finden. Anfangs erkannten wir dieser nur einen Einfluss auf b zu, doch müssen offenbar dann auch die Centra der Molecüle während der Bewegung sich einander mehr oder weniger nähern. Damit kann die Attraction nicht dieselbe bleiben und muss die Aenderung bei den höchsten Verdichtungsgraden, wo die Anzahl der Stösse so gewaltig zugenommen hat, viel merklicher auftreten, als bei den bis jetzt betrachteten Volumen.

Für Kohlensäure fanden wir $a = 0{,}00874$ Atmosph., bei einem Volumen von ungefähr 509 Liter pro Kilogramm. Bei dem höchsten Verdichtungsgrad, den Andrews erreichte, nahm sie ein Volumen $= 0{,}00205 \times 509$ oder 1,083 Liter ein. Die Kohlensäure hatte also ungefähr die Dichte des Wassers; das Molecularvolumen beträgt $0{,}0023 . 509 : 4 = 0{,}307$ Liter. Um uns über den Verdichtungsgrad ein Urtheil bilden zu können, müssen wir das scheinbare Volumen mit dem von den Mole-

cülen eingenommenen vergleichen und den Körper als dichter annehmen, bei dem v das kleinere Vielfache von b ist. Wenn sich nun, was sehr wahrscheinlich ist, hierbei zeigt, dass das moleculare Volumen von einem Kilogramm Wasser grösser als das von einem Kilogramm Kohlensäure ist, so müssen wir, wenn auch die scheinbaren Volume gleich sind, dem Wasser einen höheren Verdichtungsgrad zuerkennen. Nun haben wir für Körper von kleinerem Moleculargewicht einen kleineren Werth von b gefunden; indessen waren diese Werthe nicht in absoluten Einheiten ausgedrückt. Sie bezeichneten vielmehr einen Bruchtheil des Volumens, welches 1 Kilogramm unter dem Druck von 1 Atmosph. einnimmt. Das letztere ist dem Moleculargewicht umgekehrt proportional. Wären nun auch die obigen Werthe von b den Moleculargewichten proportional, so müssten die Molecüle eines Kilogramms bei allen Körpern denselben Theil eines Liters ausfüllen. Wir fanden aber annähernd die Werthe von b der Quadratwurzel aus dem Moleculargewicht proportional und kommen so zu dem Schluss, dass Molecüle in einem Kilogramm ein um so grösseres Volumen besitzen, je leichter sie sind. Somit ist, wie schon gesagt, bei gleichem äusseren Volumen das Wasser dichter als die Kohlensäure.

Bei flüssiger Kohlensäure wies Alles auf die noch vorhandene Gültigkeit von $K = a/v^2$ hin. Wir fanden bei fast 500mal kleinerem Volumen für K den Werth von 2180 Atmosph. Bei dem kritischen Volumen, dem grösstmöglichen im flüssigen Zustand, würden wir natürlich viel weniger erhalten haben und zwar nur ungefähr 180 Atmosph. Mit Hülfe der Constanten für Luft bestimmen wir das kritische Volumen zu ungefähr 4,57 Liter und den Werth von K zu nur 72 Atmosphären.

Nehmen wir für Aether die aus der Schätzung der Daten des kritischen Punktes durch Cagniard de la Tour berechneten Werthe, so finden wir bei dem Flüssigkeitsvolumen von 0^0 $K = 1310$ Atmosph., während das Molecularvolumen $b/4 = 0{,}375$ Liter ist. Da das äussere Volumen 1,36 Liter beträgt, so ist bei 0^0 und unter dem Druck der Atmosphäre bei Aether die Dichte geringer als bei Kohlensäure. Man kann deshalb den Werth 1310 Atmosph. mit einigem Vertrauen hinnehmen, falls nämlich der kritische Punkt von Cagniard

de la Tour genau beobachtet worden ist. Doch wie wir schon früher bemerkten, ist es ungewiss, ob auch bei diesen Beobachtungen auf das Vorhandensein des kritischen Volumens hinreichend geachtet worden ist.

Auch für Alkohol liegen nach den Beobachtungen von Cagniard de la Tour Daten vor, die die kritische Temperatur auf 256° und den kritischen Druck auf 119° Atmosph. schätzen lassen. Nach unserer Rechnung folgt hieraus $a/b = 6{,}53$ und $b = 0{,}00203$. Das das Molecül Alkohol 23/22 mal schwerer ist als das Molecül Kohlensäure, so hätten wir hier eine Abweichung von der bis jetzt immer bestätigten Regel, dass b für schwerere Molecüle grösser ist. So lange wir jedoch nicht wissen, ob der Alkohol nicht wasser- und luftfrei und somit der wahrgenommene Druck grösser als der kritische Druck war, haben wir keinen Grund, auf diese Abweichung besonderen Werth zu legen. Ich nehme dann auch $b = 0{,}0023$ an und berechne $a = 0{,}015$. Diese Zahlen ergeben für K bei einem Flüssigkeitsvolumen von 0° den Werth 2330 Atmosph. Mit Hülfe der von Cagniard de la Tour gefundenen Werthe hätten wir ungefähr 2050 gefunden. Aus dem ersten für b gewählten Werthe ergiebt sich das Molecularvolumen gleich 0,247 Liter, aus dem zweiten gleich 0,28 Liter. Da das äussere Volumen gleich 1,234 Liter ist, ist der Verdichtungsgrad für Alkohol noch geringer als für Aether.

Ebenso haben wir für Schwefelkohlenstoff die Daten des kritischen Punktes a und b berechnen können; nämlich $b = 0{,}0032$ und $a = 0{,}022$. Da das Flüssigkeitsvolumen bei 0° und 1 Atmosph. Druck fast 352 mal kleiner ist, als das Dampfvolumen unter denselben Verhältnissen sein würde, so erhalten wir $K = 2975$ Atmosph. Für das Molecularvolumem bekommen wir 0,265 Liter.[1])

Zehntes Kapitel.

Moleculare Dimensionen.

Wir haben nun weiter den Werth K mit der zweiten Constante H, die Laplace in seiner Capillaritätstheorie ein-

[1]) Für andere Körper sind die Werthe von K nach neueren Untersuchungen im dreizehnten Kapitel (p. 175) berechnet, und wird aus später leicht zu erkennenden Gründen hier darauf verwiesen.

geführt hat, zu vergleichen und etwaige Schlüsse daraus zu ziehen. Die mathematische Beziehung zwischen diesen beiden Grössen kennen wir; wird nämlich K durch:

$$\int_0^\infty \psi(x)\, dx$$

dargestellt, so muss H:

$$\int_0^\infty x\, \psi(x)\, dx \quad \text{sein.}$$

Denken wir uns $\psi(x)$ als Kraft, so können wir $x\,\psi(x)$ als Moment dieser Kraft in Bezug auf die Oberfläche betrachten. Da nun $\psi(x)$ continuirlich und rasch abnimmt innerhalb der Werthe $x = 0$ und $x = \varrho$, wo ϱ der Radius der Wirkungssphäre ist, so können wir $H = x_1 K$ setzen, wenn wir x_1 einen bestimmten Theil von ϱ sein lassen. Aus der Capillarität sind die Werthe von H für die Körper, deren K wir berechnet haben, die folgenden:

	K		H	
Aether	1300	Atmosph.	3,7	Milligramm-Millimeter
Alkohol	2100	„	5,0	„
Schwefelkohlenstoff .	2900	„	6,6	„
Wasser	10500	„	15,5	„

Drücken wir K in Milligrammen aus, indem wir einen Quadratmillimeter zur Oberflächeneinheit nehmen, analog den Werthen von H, so ergeben sich für die obengenannten Flüssigkeiten folgende Werthe von x_1:

Aether . . . . . $x_1 = \dfrac{3{,}7}{13\,000\,000} = 0{,}000\,000\,29$ mm

Alkohol . . . . . $x_1 = \dfrac{5}{21\,000\,000} = 0{,}000\,000\,25$ „

Schwefelkohlenstoff $x_1 = \dfrac{6{,}6}{29\,000\,000} = 0{,}000\,000\,23$ „

Wasser . . . . . $x_1 = \dfrac{15{,}5}{105\,000\,000} = 0{,}000\,000\,15$ „

Nehmen wir auch ϱ einige mal grösser, so ist es doch unwahrscheinlich, dass dies so bedeutend sein sollte, dass wir für ϱ Werthe, wie sie Quincke[1]), freilich nicht ohne Vor-

[1]) Pogg. Ann. 137, p. 402.

behalt, ableitet, finden könnten. Derselbe erhält nämlich für ϱ 0,000 050 00 mm und bekennt selbst, dass sein Resultat beträchtlich grösser ausgefallen sei, wie er erwartet hätte und wie auch aus unserer Kenntniss der Capillaritätserscheinungen folgen musste.

Mit Hülfe der obigen Werthe für x_1 sind wir im Stande nachzuweisen, dass die Anziehung sich besonders bei der Berührung geltend macht. Aus den folgenden Berechnungen werden wir nämlich finden, dass x_1 nur wenig grösser sein kann, als der Abstand der Centra zweier Molecüle beim Stoss. Für die mittlere Wegelänge erhalten wir mit Hülfe des Maxwell'schen Factors (p. 54) $\sqrt{2}$:

$$l = \frac{\lambda^3 - \sqrt{2}\,\pi s^3}{\sqrt{2}\,\pi s^2}.$$

Hier bedeutet λ den mittleren Abstand der Molecülcentra und s den Abstand im Augenblick des Stosses. Multipliciren wir Zähler und Nenner mit n, der Anzahl der vorhandenen Molecüle, und verstehen unter v das äussere Volumen und unter b 4mal das Molecular-Volumen, so erhalten wir die folgende Gleichung:

$$l = \frac{v - \frac{3}{2\sqrt{2}}\,b}{\frac{3}{\sqrt{2}}\,b}\,s.$$

v und b ist für verschiedene Körper bekannt, und es fehlt also blos noch l, um aus der letzten Gleichung s zu bestimmen.

Maxwell[1]) hat nun für atmosphärische Luft bei 15° und bei dem Drucke von 1 Atm. $l = 0{,}00007$ mm gefunden. Und wir fanden oben unter denselben Bedingungen für b den Werth 0,00197 v.

Dies giebt für s ungefähr:

0,000 000 27 mm.

Mittelst der Werthe von l und s für Luft suchen wir dieselben für andere Körper in folgender Weise zu berechnen.

---

[1]) Phil. Mag. 22, p. 31.

Sei b_1 viermal die Anzahl Liter, die die Molecüle eines Kilogramms Luft unter den gewöhnlichen Bedingungen einnehmen. Ist die Anzahl der Molecüle n_1, so stellt $b_1/4n_1$ das Volumen eines Moleculs dar, dessen Dimensionen somit:

$$\sqrt[3]{\frac{b_1}{4n_1}}$$

proportional sind. Haben nun b_2 und n_2 analoge Bedeutung für einen andern Körper, so ist offenbar:

$$\frac{s_1}{s_2} = \sqrt{\frac{b_1 n_2}{b_2 n_1}}.$$

Ferner ist nach Früherem näherungsweise:

$$\frac{l^1}{l_2} = \frac{v_1 s_1 b_2}{v_2 s_2 b_1}$$

und:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2}{v_1},$$

wo m_1 und m_2 die Moleculargewichte bezeichnen. Zunächst folgt:

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{m_1^2 . b_2^2}{m_1^2 . b_1^2},$$

oder wenn wir b nicht in Litern, sondern wie früher in Theilen des Volumens bei 0° und 76 cm Druck ausdrücken:

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{b_2^2}{b_1^2}.$$

Diese Formel lässt die Werthe von l für solche Körper, deren b bekannt ist, berechnen.

Aether	$l = 0{,}000\,04$ mm
Kohlensäure . .	$l = 0{,}000\,063$ „
Alkohol	$l = 0{,}000\,068$ „

Daraus s:

Aether . . .	$s = 0{,}000\,000\,40$ mm
Alkohol . . .	$s = 0{,}000\,000\,27$ „

Gewiss ist es überraschend, dass wir s sogar noch grösser als x finden. Indessen kann bei allen diesen Berechnungen nur von Näherungswerthen die Rede sein. Wir waren ganz

von dem Maxwell'schen Werthe für l bei Luft abhängig.[1]) Ausserdem enthält das Resultat auch noch nicht einmal einen unbedingten Widerspruch. Die Verbindungslinie der Centra während des Stosses ist doch nur ausnahmsweise senkrecht auf der Oberfläche. Es scheint mir aus diesen Resultaten der Schluss gezogen werden zu müssen, dass der Attractionsradius eigentlich dem Abstand der Centra der Molecüle beim Stoss gleich zu setzen ist. Dann liess sich auch von vorn herein erwarten, dass die von einem Molecül während des Stosses ausgeübte Anziehung diejenige übertreffen würde, die es auf andere als die betreffenden Abstände ausübt. Darnach dürfen wir x_1 nicht als Mittelwerth betrachten und müssen somit den früheren analytischen Ausdruck insofern vereinfachen, als wir nunmehr die Schicht von der Dicke des Radius der Attractionssphäre als eine einzige untheilbare Schicht zu betrachten haben. Ich will damit nicht sagen, dass auf andere Abstände keine Anziehung mehr stattfindet, sondern dass dieselbe bei diesem sovielmal grösser ist, dass nur sie allein in Rechnung gebracht zu werden braucht.

Wie überraschend dieses Resultat auch klingen mag, es war doch gewissermassen zu erwarten. Vor allem wirft es das bisher von den sogenannten permanenten Gasen gemachte Bild ganz um.

Es ist hiernach der durch die Bewegung bewirkten vollkommenen Annäherung zuzuschreiben, dass die molecularen Kräfte auch bei einigermassen grossem Volumen merkbare Werthe haben. Da ferner die Anzahl der Stösse in jedem bestimmten Theil, somit auch in der Oberfläche, dem Quadrat der Dichte proportional ist[2]), so ist sie wohl sehr viel grösser bei sehr dichten Massen, indessen um die moleculare Kraft bei Gasen leugnen zu wollen, müsste man die Stösse und somit die Bewegung wegdenken. Dies giebt für die Bedeutung der Stösse einen ganz neuen Gesichtspunkt. Bis jetzt liess man sie nur der Verkleinerung des Volumens entgegen arbeiten

[1]) Die gegebenen Daten ändern sich wegen ihrer blos näherungsweisen Gültigkeit unwesentlich, wenn man die neueren Bestimmungen von Puluj und Obermayer (O. E. Meyer: Kin. Gastheorie p. 140) zu Grunde legt. (Der Uebersetzer.)

[2]) Maxwell, Phil. Mag. 19, p. 27.

und nunmehr spielen sie auch die entgegengesetzte Rolle, indem sie eine merkbare Anziehung bewirken. Es liegt hierin auch kein Widerspruch mit unserer ersten Voraussetzung, dieselbe wird nur näher beleuchtet. Hätten wir dies à priori annehmen können, so wären wir schneller im Stande gewesen, den Verlauf unserer Isotherme zn finden. Von vornherein konnten wir dies nicht als bewiesen hinstellen und mussten so auf längerem Wege das Ziel zu erreichen suchen.

Durch die Bestimmungen der Werthe von b sind wir auch im Stande, für einige Körper den Durchmesser eines Molecüls zu berechnen, somit auch das absolute Volumen eines Molecüls, und gleichzeitig die Anzahl Molecüle in einem bestimmten Theil des Raumes. Schon früher hat man den Versuch gemacht, diese Anzahl zu bestimmen. Unter Anderen gelangt Stoney[1]) zu dem Resultat, welche sich allerdings theilweise auf eine Vermuthung von Clausius (Abhandlung XV) gründet, dass wir für permanente Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre annehmen können, die Molecüle erfüllen nur $^1/_{1000}$ des genannten Raumes. Indessen wenn Clausius vom Volumen der Molecüle spricht, meint er achtmal das wirkliche Volumen. Die Anzahl der Molecüle in einem Cubik-Millimeter Gas bei 0^0 und 76 cm Druck schätzt Stoney auf eine Million in der 3. Potenz, also 10^{18}. Mit Hülfe des bei Luft für s gefundenen Werthes 0,000 000 28 mm ist das Volumen eines kugelförmig gedachten Molecüls

$$\frac{1}{6}\pi \,.\, 0{,}000\,000\,27^3 \text{ cmm}$$

und da wir das Gesammtvolumen aller in 1 cmm vorhandenen Molecüle zu

$$0{,}001\,976/4 = 0{,}000\,494 \text{ cmm}$$

fanden, wird die fragliche Anzahl durch eine $5 \,.\, 10^{16}$ ausgedrückt, ungefähr der zwanzigste Theil der Stoney'schen Zahl. Ganz gewiss müssen wir den Scharfsinn bewundern, mit dem durch einen kühnen Griff auf eine einfache Vermuthung hin eine Zahl von fast derselben Ordnung gefunden wurde, wie sie aus unseren Berechnungen folgt.

---

[1]) Phil. Mag. **36,** p. 139.

Die Berechnungsweise von Stoney und die unsrige stimmen in gewissem Sinne überein, unterscheiden sich jedoch dadurch, dass Stoney sich erst eine Vorstellung von dem mittlern Abstande der Molecüle unter den genannten Bedingungen zu machen sucht und daraus auf die Anzahl schliesst, während wir aus der Grösse eines Molecüls und dem Volumen aller die Anzahl fanden. Umgekehrt können wir nun leicht die Grösse des mittlern Abstandes der Molecüle bei cubischer Anordnung der Theilchen bestimmen und zwar wird derselbe

$$1/\sqrt[3]{50\,000{,}000\,000{,}000\,000}$$

oder fast 0,000 0025 mm sein. Stoney giebt dafür 0,000 001 mm.

Die Clausius'sche Vermuthung wird damit nicht ganz bestätigt; wir sahen, dass das Molecularvolumen der Luft, achtmal genommen, den $^1/_{250}$ Theil des Gesammtraumes erfüllt. Ich brauche hier kaum nochmals daran zu erinnern, dass der Einfluss dieses grossen Volumens durch den entgegengesetzten der Attraction aufgehoben wird. Daher musste auch Clausius, der den Einfluss der Anziehung ausser Acht liess, das Molecularvolumen zu klein annehmen.

Da bei allen Gasen unter denselben Bedingungen gleich viel Molecüle in demselben Raume sich befinden, so ist der letzterwähnte Abstand $25 \,.\, 10^{-7}$ mm ein allgemeines Resultat. Die Dicke der Molecüle selbst ist verschieden und darf man daher nicht für alle die Dicke zu $^1/_{10}$ des molecularen Abstandes, wie bei Luft, annehmen. Bei Wasserstoff ist sie nur $^1/_{15}$.

Es wird somit nie möglich sein, das Volumen der Luft bis auf $^1/_{2000}$ des Volumens bei gewöhnlichem Druck von 1 Atm. zu bringen. Bei Wasserstoff wird dies Grenzvolumen $^1/_{3700}$ von dem unter dem Druck einer Atmosphäre betragen.

Das absolute Gewicht von einem Atom Wasserstoff ergiebt sich zu ungefähr 10^{-21} mg.

Elftes Kapitel.

Anwendung auf die mechanische Wärmetheorie.

Wir wollen zunächst an einem Beispiele den Werth unserer Betrachtungen über Gase für die mechanische Wärmetheorie nachweisen.

Man hat lange geglaubt, dass die Ausdehnung eines Gases, wenn kein äusserer Druck zu überwinden ist, ohne Wärmeverlust von Statten geht. Der bekannte Versuch von Joule hatte dies, meinte man, empirisch bestätigt. Diese Ansicht steht auch ganz im Einklange mit der herrschenden Überzeugung, dass bei Gasen keine moleculare Wirkung vorhanden ist. Jedoch zufolge der oben entwickelten Betrachtungen kann dem nicht so sein. Ist das Gas auch noch so verdünnt, sodass selbst der mittlere Abstand der Molecüle den grösstmöglichsten Werth des Radius der Wirkungssphäre weit überschreitet, so muss doch die Menge der potentiellen Energie, die ein Gas besitzt, nach unseren Betrachtungen mit der Verdünnung abnehmen. Es finden ja stets Stösse zwischen den sich bewegenden Molecülen statt, im verdünnten Zustande weniger als im dichten. Und während der Zeit der Annäherung durch den Stoss, wo das eine Molecül in der unmittelbaren Nähe des andern ist, geht potentielle Energie verloren. Daraus folgt, dass bis zu sehr hohen Verdichtungsgraden die Menge der verloren gegangenen Energie der Dichte proportional sein wird. Es wird dies sofort klar, wenn man bedenkt, dass für jedes Theilchen die Anzahl der Stösse in gegebener Zeit bei demselben Körper und derselben Temperatur der Menge der in der Volumeneinheit vorhandenen Molecüle proportional ist. Bei höheren Temperaturen ist wegen der schnelleren Bewegung die Anzahl der Stösse wohl grösser, aber in demselben Maasse hat die Zeitdauer abgenommen, während der die Molecüle einander genähert sind. Man dürfte wohl hieraus wenigstens näherungsweise den Schluss ziehen, dass die Menge der potentiellen Energie nicht von der Temperatur abhängt. Giebt man dies zu, so wird man auch leicht einsehen, dass die Ausdehnung eines Gases ohne Überwindung äusseren Drucks Abkühlung im Gefolge haben muss, da hierbei in derselben Zeit weniger potentielle Energie verloren geht, oder mit andern Worten, dass die Ausdehnung die potentielle Energie erhöht. Schon 1854 haben Joule und W. Thomson den experimentellen Beweis für die Wahrheit dieser Folgerung unserer Theorie geliefert. Danach beobachtet man bei allen Gasen, mit Ausnahme von Wasserstoff, eine Abkühlung. Zu verwundern ist, dass diese Thatsache nicht schon lange darauf aufmerksam gemacht hat,

dass selbst bei sogenannten permanenten Gasen die Erscheinungen ohne Annahme einer molecularen Anziehung sich nicht erklären lassen.

Die Hauptrolle bei der Berechnung der bei der Ausdehnung gewonnenen potentiellen Energie spielt unsere Constante a. Gerade bei Gasen sehen wir dieselbe von der zur Zeit der Stösse ausgeübten Kraft herrühren. Schon früher haben wir die Bemerkung gemacht, dass wir diese Kraft nur in der Oberfläche der Gasmenge als vorhanden betrachten dürfen, und können wir dann mit leichter Mühe einen Ausdruck für die Arbeit dieser Kraft finden. Sie selbst hat die Form a/v^2 und wird somit die durch die Vergrösserung des Volumens v_1 auf v erzeugte potentielle Energie durch:

$$\int_{v_1}^{v} \frac{a}{v^2}\, d\,v = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right)$$

dargestellt. Sollte man gegen das Vernachlässigen der Kräfte innerhalb der Masse Bedenken haben, so mag man dieselben ruhig mit in Rechnung bringen und wird doch zu demselben Resultat gelangen. Es ist dies sofort ersichtlich, wenn wir uns die Gasmenge in einem cylinderförmigen Gefäss von constantem Querschnitt in horizontalen Schichten vertheilt denken. Die unterste, während der Ausdehnung fest gedachte Schicht zieht die zweite an, diese die dritte u. s. w. So entfernen sich bei der Ausdehnung alle Schichten von einander, aber diese Vergrösserung des Abstandes zweier Schichten ist, wie gross auch n, nur $1/n$ der Erhebung der oberen Fläche.

Die Summe aller partiellen Arbeitsmengen wird also gerade so gross sein, als wenn man allein die Anziehung der obersten Schicht in Rechnung gebracht hätte, und als Weg den Abstand, um den diese Schicht verschoben wird.

Könnte man in einem leeren Raume den Versuch anstellen, so müsste die Abkühlung des Gases der potentiellen Energie

$$a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right)$$

aequivalent sein. Doch macht die Art, wie Joule und Thomson den Versuch angestellt haben, die Berechnung etwas verwickelter. Es wird dabei ein Gas unter hohem Druck p_1 durch

eine poröse Wand in einen Raum von constantem Druck p gepresst. Ist v_1 das ursprüngliche Volumen und v das Volumen unter dem Drucke p, so ist auf das Gas eine Arbeit $p_1 v_1$ ausgeübt und andererseits von dem Gase eine Arbeit pv geleistet worden. Ist pv grösser $p_1 v_1$, so wird auch dies eine Ursache der Abkühlung des Gases sein, die in Rechnung gebracht werden muss.

Nennen wir t_1 die Temperatur beim Volumen v_1 und t die Temperatur bei dem Volumen v, wobei $t_1 > t$, so bestehen die beiden Beziehungen:

$$p v + \frac{a}{v} - b p - \frac{a b}{v^2} = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$$

und

$$p_1 v_1 + \frac{a}{v_1} - b p_1 - \frac{a b}{v_1{}^2} = (1 + a)(1 - b) 1 + \alpha t_1).$$

Die Differenz $pv - p_1 v_1$ wird fast genau:

$$p v - p_1 v_1 = -(1 + a)(1 - b)\alpha(t_1 - t) + \left\{\frac{a}{1 + \alpha t} - b\right\}(p_1 - p).$$

Diese Menge gewonnener potentieller Energie, vermehrt um die im Innern gewonnene Menge, muss dem Wärmeverlust des Gases bei der Abkühlung aequivalent sein.

In obenstehender Gleichung ist als Einheit des Drucks der Druck einer Atmosphäre und als Volumeneinheit diejenige der Gewichtseinheit des Gases bei 0^0 unter diesem Druck angenommen. Um die Arbeit in Kilogrammmetern auszudrücken, müssen wir den Ausdruck für Luft mit 10334 / 1,293 multipliciren. So wird die gesammte gewonnene potentielle Energie gleich:

$$-\frac{10334}{1{,}293}(1 + a)(1 - b)\alpha(t_1 - t) + \left\{\frac{2a}{1 + \alpha t} - b\right\}\frac{10334}{1{,}293}(p_1 - p)$$

Kilogrammmeter. p_1 und p bleiben auch jetzt noch in Atm. ausgedrückt.

Das Kilogr. Gas ist um $t_1 - t$ Grad abgekühlt und hat also $c_1 (t_1 - t)$ Calorien abgegeben, wobei c_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet. Hiermit kommen wir zu folgender Näherungsgleichung:

$$\left\{424 \cdot c_1 + \frac{10334}{1{,}293}(1 + a)(1 - b)\right\}(t_1 - t) = \left(\frac{2a}{1 + \alpha t} - b\right)\frac{10334}{1{,}293}(p_1 - p).$$

Nun ist nach der mechanischen Wärmetheorie der Factor von $(t_1 - t)$ gleich $424 \times c$, wo c die specifische Wärme bei constantem Druck bedeutet, und mit $a = 0{,}002\,812$ und $b = 0{,}001\,976$ für Luft und $c = 0{,}2377$ wird die letzte Gleichung ($t = 17^0$):

$$(424 \,.\, 0{,}2377)\,(t_1 - t) = \frac{10334}{1{,}293} \,.\, 0{,}00332\,(p_1 - p).$$

Ist p_1 und p in Kilogr. pro Quadratmeter gegeben, so wird diese Gleichung, bei $p_0 = 10333$:

$$t_1 - t = 0{,}265 \frac{p_1 + p}{p_0}$$

oder bleiben p_1 und p in Atmosphären ausgedrückt:

$$(t_1 - t) = 0{,}265\,(p_1 - p).$$

Diese Gleichung, die ich hier, soweit mir bekannt, zuerst abgeleitet habe, wird durch den Versuch auf das Schlagendste bestätigt. Es finden nämlich für den Factor, den wir näherungsweise zu 0,265 berechnen, Joule und Thomson bei von 17⁰ nicht sehr verschiedenen Temperaturen die folgenden Werthe:

0,2502 0,2637 0,2429 0,2881 0,2606 0,2531 0,2565

Bei höheren Temperaturen muss dieser Factor abnehmen. Für 90⁰ würden wir 0,18 finden. Joule und Thomson erhielten bei dieser Temperatur 0,206, aber auch bei höheren Drucken, für die unsere Formel nicht mehr hinreichend genau ist.

Im Allgemeinen ist bei nicht zu hohen Drucken für die verschiedenen Gase die folgende Gleichung gültig:

$$424\,c\,(t_1 - t) = \frac{10334}{1{,}293 \,.\, d_0} \left\{ \frac{2\,a}{1 + a\,t} - b \right\} \frac{p_1 - p}{p_0}.$$

Bei Kohlensäure, wo $a = 0{,}00874$, $b = 0{,}0023$, $d_0 = 1{,}525$ und $c_{18} = 0{,}192$, ergiebt sich für ungefähr 18⁰:

$$t_1 - t = 0{,}9 \frac{p_1 - p}{p_0}.$$

Bei derselben Temperatur fanden Joule und Thomson einen grösseren Factor und zwar 1,15. Sie liessen jedoch nicht Kohlensäure in eine Kohlensäureatmosphäre ausströmen, sondern in eine mit der atmosphärischen Luft in Verbindung gebrachte Röhre. Doch weiss ich nicht hinreichende Gründe für die grosse Abweichung anzugeben Bei 91,5⁰ fanden sie

0,703, während unsere Formel 0,64 verlangt. Interessant ist es, zu untersuchen, ob bei den bekannten Versuchen von Joule eine so starke Abkühlung zu erwarten war, dass dieselbe calorimetrisch beobachtet werden konnte. Joule brachte Luft von 22 Atmosphären Spannung in ein kupfernes Gefäss von ungefähr 2,36 Liter Inhalt. Die Temperatur war ungefähr 15^0 und das Gewicht der Luft betrug somit circa 0,064 kg. Er liess nun durch das Oeffnen eines Hahnes die Luft das doppelte Volumen einnehmen. Wir haben hier in der That eine Ausdehnung ohne Verrichtung äusserer Arbeit. Die Abkühlung muss somit ganz der erzeugten inneren potentiellen Energie zuzuschreiben sein. Nach dem Vorhergehenden können wir dieselbe, falls v_0 das Volumen von 1 kg Luft unter dem Druck von 1 Atmosph. darstellt, aus der Formel:

$$\int_{v_1}^{v} a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} d v = a p_0 v_0^2 \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right)$$

berechnen.

Es ist hier v_1 das Anfangsvolumen und $v = 2v_1$. Da v fast genau

$$= \frac{1}{11} v_0 (1 + \alpha t)$$

ist, so wird der Werth der erzeugten potentiellen Energie für den Fall, dass 1 kg Luft vorhanden war, ungefähr:

$$\frac{11 . a p_0 v_0}{1 + \alpha t} = \frac{11 . 0{,}002812 . 10334}{1{,}293 . 1{,}055} = 234 \text{ Kilogrammmeter.}$$

Die gesammte bei dem Versuche erzeugte Energie war also ungefähr 15 Kilogrammmeter, oder es wurde eine Wärmemenge $=$ 0,035 Calorien absorbirt.

Das Calorimeter fasste ungefähr 8 kg Wasser und lassen wir die gefundene Anzahl Calorien nur dem Wasser entnommen werden, so könnte die Abkühlung nicht mehr als $0{,}0045^0$ betragen, welche Zahl noch beträchtlich erniedrigt werden muss, wenn man den Wasserwerth der Gefässe in Berechnung bringt. Nun giebt Joule als die geringste Temperaturänderung, die sein Thermometer wahrnehmen liess, $^1/_{200}$ Grad Fahrenheit an oder ungefähr 0,003 Grad Celsius; sodass selbst bei der grossen Genauigkeit, mit der er beobachtete, es nicht zu verwundern ist, dass diese Aenderung ihm entging. Hätte er

Kohlensäure genommen, so würde er wahrscheinlich die Abkühlung haben beobachten können.

Es ist leicht ersichtlich, dass die unter übrigens gleichen Bedingungen durch verschiedene Gase zu Wege gebrachte Abkühlung dem Werthe a für die einzelnen Gase proportional ist. Das Product $p_0 v_0$ ist für verschiedene Gase der Dichte umgekehrt proportional; aber da bei demselben Volumen des Gefässes das Gewicht des darin enthaltenen Gases der Dichte proportional ist, so heben die Einflüsse einander auf. Bei Kohlensäure würde das Calorimeter um wenigstens $0{,}01^0$ abgekühlt werden.

Aus alledem geht hervor, dass der 1845 von Joule ausgesprochene Satz[1]): „Es findet keine Temperaturveränderung statt, wenn man Luft sich derart ausdehnen lässt, dass sie keine mechanische Kraft zu entwickeln braucht,“ unrichtig ist.

Dadurch werden Joule's Verdienste keineswegs vermindert; er selbst hat, wie wir schon oben erinnerten, kurz hernach die nicht vollkommene Richtigkeit seines Satzes experimentell nachgewiesen. Man kann es sogar als einen glücklichen Umstand bezeichnen, dass Joule anfangs keine Abkühlung fand. Vielleicht hätten die Anhänger des Begriffs der „latenten Wärme“ sich weniger leicht zu einer richtigeren Ansicht bekehrt, wenn nicht der Abkühlung, die ein Gas beim Verrichten äusserer Arbeit erfährt, eine absolute Nichtabkühlung beim Fehlen äusserer Arbeit hätte entgegengestellt werden können.

Indessen müssen wir doch, wenn auch der Satz seiner Zeit von grossem Werth war, bedauern, dass man so wenig beachtete, dass Joule später selbst die Unrichtigkeit seines Gesetzes nachwies. Immer noch spricht man von vollkommenen Gasen; man nennt sie zwar Idealgase, aber verfährt so, als ob die in der Natur vorkommenden Gase und Dämpfe in diesem Idealzustand sich befänden, und anstatt von der Natur gestellte Fragen zu beantworten, sieht man sich gemüssigt, Fragen zu beantworten, die man sich selbst vorgelegt hat. Gewiss ist es ein Vorzug, dass die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie, gerade weil sie auf keiner der Hypothesen über

---

[1]) Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent, p. 68. 1872.

die Zusammensetzung der Körper beruhen, unumstössliche Wahrheiten enthalten. Sollte man sich jedoch dadurch von einer eingehenderen Untersuchung nach dem Wesen der Körper abhalten lassen können, aus Scheu den Kreis der unumstösslichen Wahrheiten verlassen zu müssen, so würde man sich muthwillig einen Weg zu neuen Wahrheiten verschliessen.

Die Ausdehnung eines Gases in der Weise wie beim Versuch von Joule hat also eine Abkühlung zur Folge, die man wohl schwerlich calorimetrisch beobachten kann, die aber doch gross genug ist, um durch andere Methoden wahrgenommen zu werden. Das Gas kühlt sich, wenn es keine Wärme von aussen aufnimmt, um eine Anzahl Grade ab, die man nicht vernachlässigen darf. Wie wir fanden, gingen bei dem Joule'schen Versuch 0,035 Calorien verloren. Wenn nun dieselben der Gasmenge entnommen werden, so muss dieses um 0,035/0,064 . 0,1683 Grad sich abgekühlt haben, und dies beträgt ungefähr 3,0° Celsius. Allgemein findet man diese Anzahl Grade aus:

$$c_1 \, \delta_1 = A \, a \, p_0 \, v_0 \left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_1}{v} \right).$$

Es bedeutet hier δ_1 die Anzahl Grade, c_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen, A das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit; die übrigen Grössen haben die frühere Bedeutung. Vergleichen wir diese Anzahl Grade mit der Abkühlung bei der von Joule und Thomson angewandten Versuchsmethode, welche in Graden näherungsweise durch die folgende Gleichung, in der c die spec. Wärme bei constantem Druck bedeutet, ausgedrückt wird:

$$c \, \delta = A p_0 \, v_0 \left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_0}{v} \right) \{2a - b\},$$

so sehen wir, dass für die Gleichheit von v und v_1

$$\frac{c_1 \, \delta_1}{c \, \delta} = \frac{a}{2a - b}$$

ist, oder:

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{a}{2a - b} \cdot \frac{c}{c_1}.$$

Bei Luft ist somit δ_1 etwas grösser als δ; dagegen bei Kohlensäure δ_1 kleiner als δ.

Bis jetzt nahmen wir zur Bestimmung von c, der spec. Wärme bei constantem Druck den Werth an:

$$c = c_1 + A p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \alpha.$$

Der so definirte Werth ist aber nicht ganz genau, wie aus dem Folgenden erhellt.

Die zur Erwärmung eines Gases bei constantem äusseren Druck nöthige Wärmemenge besteht nämlich aus drei Theilen. Zunächst die zur Vermehrung der lebendigen Kraft nöthige Wärme; dann die zur Hervorbringung von neuer äusserer potentieller Energie, und endlich die zum Erzeuge der inneren potentiellen Energie erforderliche. Die erste Grösse nennen wir $c_1 dt$; die zweite $A p\, dv$, und die dritte $A a p_0 v_0{}^2 / v^2 dv$. Somit:

$$c\, dt = c_1\, dt + A \left\{ p + a p_0 \frac{v_0{}^2}{v^2} \right\} dv.$$

Für ein constantes p ist dv/dt gleich:

$$\frac{p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\alpha}{\left(p + a p_0 \frac{v_0{}^2}{v^2}\right) - 2 a p_0 \frac{v_0{}^2}{v^2} \frac{v - b v_0}{v}}$$

und somit:

$$\left(p + a p_0 \frac{v_0{}^2}{v_0}\right) \cdot \frac{dv}{dt}$$

ungefähr gleich:

$$p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \alpha \left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{v_0{}^2}{v^2}\right)^2,$$

oder:

$$c - c_1 = A \alpha p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{v_0{}^2}{v_0}\right)^2.$$

Ist der constante Druck wie gewöhnlich gleich p_0 und setzen wir $v = v_0 (1 + \alpha t)$, so wird:

$$c - c_1 = A \alpha p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \left\{ 1 + \frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2} \right\}^2.$$

Da wir in der lebendigen Kraft der Bewegung unser Temperaturmaass fanden, so sind wir allein dann sicher, dass c_1 constant ist, wenn die Molecüle vollkommen unveränderliche Systeme bilden. Ist c_1 nicht constant, so ist:

$$\frac{\int c\, dt}{t} = \frac{\int c_1\, dt}{t} + A p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \left\{ 1 + \frac{2a}{1 + \alpha_v t} \right\}.$$

Die schon früher dagewesene Grösse:

$$p_0\, v_0\, (1 + a)\,(1 - b)$$

ist der Grenzwerth des Productes von Druck und Volumen, auf den 1 kg Gas bei fortgesetzter Verdünnung bei 0^0 gebracht werden kann, wie aus unserer Gleichung:

$$p\, v = (1 + a)\,(1 - b)\,p_0\, v_0 - a p_0 \frac{v_0^{\,2}}{v} + b v_0 p + a b \frac{p_0\, v_0^{\,3}}{v^2}$$

für $v = \infty$ und $p = 0$ erhellt.

Suchen wir das Verhältniss von einem Element der inneren Arbeit zu einem der äusseren bei der Ausdehnung des Gases, so giebt uns dasselbe der Ausdruck:

$$\frac{a \dfrac{p_0 v_0^{\,2}}{v^2}}{p}$$

was wir, wenn wir unter α_v den Ausdehnungscoëfficienten und unter $v_0^{\,1}$ das Volumen des Gases bei 0^0 unter dem Druck p, bei dem die Arbeit Statt hat, verstehen, schreiben können:

$$\frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2}\,\frac{v_0}{v_0^{\,1}}\,.$$

Bleibt der Druck während der Ausdehnung constant, so wird sich $v_0^{\,1}$ für die verschiedenen Verhältnisse der elementaren Arbeitsmengen nicht ändern, wohl aber t. Um den Mittelwerth des Verhältnisses zwischen 0 und t^0 zu finden, muss man eben den Mittelwerth von $1/(1 + \alpha_v t)^2$ suchen. Derselbe beträgt angenähert $1/(1 + \alpha_v t)$. Infolge dessen ist das Verhältniss zwischen der inneren und der äusseren Arbeit gleich:

$$\frac{a}{1 + \alpha_v t}\,\frac{v_0}{v_0^{\,1}}\,.$$

Geht die Ausdehnung unter dem Druck von 1 Atmosphäre vor sich, so ist das genannte Verhältniss:

$$\frac{a}{1 + \alpha_v t}\,.$$

Dies macht für Luft zwischen 0 und 100^0 ungefähr 0,002; für Kohlensäure 0,0064. Der Werth des Verhältnisses der elementaren Arbeitsmengen bei 15^0 und dem Druck einer Atmosphäre beträgt für Luft 0,0025 und für Kohlensäure 0,0079. In der Méc. de la Chaleur von Verdet, p. 102,

werden die letztgenannten Verhältnisse aus den Beobachtungen von Joule und Thomson bestimmt zu 0,0020 und 0,0080.

Das nicht vollständige Zusammenfallen der theoretisch gefundenen Werthe für Luft und der von Verdet berechneten kann man wohl den vielen Vernachlässigungen zuschreiben, die Verdet bei seinen Berechnungen eintreten lässt. Was die Kohlensäure speciell anbetrifft, so haben wir schon oben nachgewiesen, dass unsere berechnete Abkühlung bei Kohlensäure nicht mit der von Joule und Thomson beobachteten übereinstimmt. Doch verbürgt mir, denke ich, die vollkommene Uebereinstimmung bei Luft die Richtigkeit der obigen Betrachtungen.

Bei dem Druck einer Atmosphäre ist das Verhältniss der beiden Arbeitsgrössen selbst für Kohlensäure noch gering. Es erhellt jedoch aus der Näherungsgleichung für dieses Verhältniss:

$$V = \frac{a}{(1+\alpha_v t)^2} \frac{v_1}{v_0{}^1},$$

dass dasselbe bei hohen Drucken fast dem Druck proportional sein muss.

Die von uns gegebene Definition für absolute Temperatur ist nicht die einzig vorkommende. Wir setzten dieselbe der lebendigen Kraft der progressiven Bewegung proportional und leiteten aus der Gleichung der Isotherme ab, dass dieselbe in Wirklichkeit durch die Spannung einer bestimmten Gasmenge in einem unveränderlichen Volumen gegeben wird, ohne Rücksicht auf die Dichte. Wir fanden besonders die Zunahme der Temperatur der Zunahme der Spannung direct proportional. Daher Uebereinstimmung des Ganges bei allen Gasthermometern.

Thomson[1]) giebt eine andere Definition für absolute Temperatur. Er nimmt den umgekehrten Verlauf der Carnot'schen Function, indem er die Temperatur eines Körpers der abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge proportional setzt, wenn er bei constanter Temperatur nach einem umkehrbaren Process sich ausdehnt oder zusammenzieht. Obgleich jedoch Thomson meint, die so bestimmte absolute Temperatur sei von derjenigen eines Gasthermometers mit constantem

---

[1]) Phil. Trans. p. 351. 1854.

Volumen verschieden, können wir doch leicht nachweisen, wie die beiden scheinbar so verschiedenen Definitionen auf dasselbe hinauslaufen. Sei $d\,Q$ die Wärmemenge, die ein Gas in Arbeit umsetzt und die es somit von aussen aufnehmen muss, wenn das Volumen um $d\,v$, bei constanter Temperatur nach unserer Definition, zunimmt, so ist, da sowohl äussere als innere Arbeit zu verrichten ist:

$$d\,Q = A\left\{p + a\,p_0\frac{v_0^2}{v^2}\right\}d\,v.$$

Ist der Process umkehrbar, so ist p zugleich der Druck des Gases. Dann können wir aber auch an Stelle von $p + ap_0v_0^2/v^2$ zufolge der Gleichung der Isotherme:

$$\frac{p_0\,v_0\,(1+a)\,(1-b)}{(v - b\,v_0)}\,(1+\alpha t)$$

schreiben und somit ist:

$$d\,Q = \frac{A\,p_0\,v_0\,(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha\,t)}{1}\,\frac{d\,v}{v - b\,v_0}.$$

Hieraus folgt, dass bei gleichem ursprünglichen Volumen und gleicher Volumenänderung $d\,Q$ proportional ist $(1+at)$, oder der absoluten Temperatur nach unserer Definition. Es wird dann $\int d\,Q/(1+at)$ für einen geschlossenen Kreisprocess $=0$ sein. Sogar von der besonderen Form, die wir für die innere Arbeit finden, ist dieses Resultat unabhängig.

Wir wollen nun noch nach unserer Theorie das bekannte Problem behandeln, wie ein Gas sich ausdehnt, wenn es weder Wärme abgiebt noch von aussen aufnimmt. Die Gleichung:

$$c_1\,dt + A\left(p + a\,p_0\,\frac{v_0^2}{v^2}\right)d\,v = 0$$

wird uns die gesuchte Beziehung ergeben.

Substituirt man den Werth:

$$p + a\,p_0\,\frac{v_0^2}{v^2} = \frac{(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha\,t)}{v - b\,v_0},$$

so erhält man:

$$\frac{c_1\,\alpha\,dt}{1+\alpha t} + A\,p_0\,v_0\,\alpha\,(1+a)\,(1-b)\,\frac{d\,v}{v - b\,v_0} = 0,$$

oder integrirt:

$$c_1\,l\,\frac{1+\alpha\,t_1}{1+\alpha\,t_2} = -\,A\,p_0\,v_0\,\alpha\,(1+a)(1-b)\,l\,\frac{v_1 - b\,v_0}{v_2 - b\,v_0}.$$

Nennen wir den Grenzwerth für c, die spec. Wärme bei constantem Druck, c_2 für $v = \infty$, so ist:

$$c_2 = c_1 + A p_0 v_0 \alpha (1 + a)(1 - b)$$

und somit:

$$c_1 \, l \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} = -(c_2 - c_1) \, l \frac{v_1 - b v_0}{v_2 - b v_0}$$

oder:

$$\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} = \left(\frac{v_2 - b v_0}{v_1 - b v_0}\right)^{\frac{c_2}{c_1} - 1}.$$

Diese Gleichung können wir auch schreiben:

$$\left(\frac{v_2 - b v_0}{v_1 - b v_0}\right)^{\frac{c_2}{c_1}} = \frac{\frac{1 + \alpha t_1}{v_1 - b v_0}}{\frac{1 + \alpha t_2}{v_2 - b v_0}} = \frac{p_1 + a p_0 \frac{v_0^2}{v_1^2}}{p_2 + a p_0 \frac{v_0^2}{v_2^2}}.$$

Daraus folgt für die Gleichung der adiabatischen Curve:

$$(v - b v_0)^{\frac{c_2}{c_1}} \left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right) = \text{const.}$$

Dieselbe geht, wenn b und a gleich Null werden, in die Piosson'sche Formel über.

Nachtrag zum elften Kapitel.

Nach einem der Resultate der mechanischen Wärmetheorie ist:

$$c_p - c_v = \tau \left(\frac{d p}{d \tau}\right)_v \left(\frac{d v}{d \tau}\right)_p = - \tau \frac{\left(\frac{d p}{d \tau}\right)_v^2}{\left(\frac{d p}{d v}\right)_\tau}.$$

Der Unterschied zwischen der specifischen Wärme unter constantem Druck und derjenigen bei constantem Volumen ist folglich ganz abhängig von der Zustandsgleichung und völlig bestimmt durch diese. Amagat hat aus graphischer Darstellung der von ihm experimentell bestimmten Linien die Werthe von $\left(\frac{d v}{d \tau}\right)_p$ und $\left(\frac{d p}{d \tau}\right)_v$ abgeleitet, und war daher im Stande, anzugeben, wie $c_p - c_v$ bei stetig fortschreitender Veränderung der Dichte den Werth ändert.

Durch Anwendung der gegebenen Formel für die Zustandsgleichung finden wir, betreffend den Gang von $c_p - c_v$, das Folgende, in der Hauptsache übereinstimmend mit den Ergebnissen von Amagat, jedoch ergänzt mit dem Lauf dieser Grösse im labilen Gebiet.

Wir finden alsdann:

$$c_p - c_v = \frac{\frac{R^2 \tau}{(v-b)^2}}{\frac{R \tau}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}}$$

oder:

$$\frac{c_p - c_v}{R} = \frac{1}{1 - \frac{2\alpha}{R\tau} \frac{(v-b)^2}{v^3}},$$

und wir ersehen hieraus erstens, dass für $v = \infty$ und für $v = b$, $c_p - c_v$ gleich R ist, welche Grösse in Calorien ausgedrückt $\frac{2}{m}$ gleichgestellt werden kann (m Moleculargewicht); zweitens, dass für jeden anderen Werth des v die Grösse $c_p - c_v$ grösser als R ist, zumindest so lange der Nenner positiv bleibt; es muss also ein Maximalwerth für $c_p - c_v$ bei einer gegebenen Temperatur bestehen und das Volumen, das der Stoff einnehmen muss, damit $c_p - c_v$ den Maximalwerth zeige, wird gefunden durch Differenziirung von $\frac{c_p - c_v}{R}$ nach v.

Nun ist:

$$\frac{d\left(\frac{c_p - c_v}{R}\right)}{dv} = -\frac{\frac{2a(v-b)(v-3b)}{R\tau \quad v^4}}{\left[1 - \frac{2a(v-b)^2}{R\tau \quad v^3}\right]^2}.$$

Für alle Werthe von v grösser als $3b$ nimmt mithin $\frac{c_p - c_v}{R}$ mit zunehmendem Volumen ab, für alle Werthe von v zwischen b und $3b$ dagegen zu.

Bei $v = 3b$ ist folglich bei allen Temperaturen ein Maximalwerth von $c_p - c_v$, und dieser Maximalwerth wird gefunden, wenn wir im Allgemeinwerth von $\frac{c_p - c_v}{R}$ für den Werth von v die Grösse $3b$ substituiren. Wir finden dann:

$$\left(\frac{c_p - c_v}{R}\right)_{max} = \frac{1}{1 - \frac{8}{27} \frac{a}{bR\tau}},$$

wofür, wenn man die kritische Temperatur durch τ_k darstellt, man auch schreiben kann:

$$\left(\frac{c_p - c_v}{R}\right)_{max} = \frac{1}{1 - \frac{\tau_k}{\tau}}.$$

So lange $\tau > \tau_k$ ist, finden wir daher für den Maximalwerth eine positive Grösse, die desto grösser ist, je mehr τ sich dem τ_k nähert. Für $\tau = \tau_k$ ist er unendlich, was sich schon unmittelbar daraus ergiebt, dass $\left(\frac{dp}{dv}\right)_\tau$ beim kritischen Punkt gleich 0 ist.

Wenn man also den Werth von:

$$\frac{c_p - c_v}{R}$$

abzeichnet, wobei v als Abscisse genommen wird, so erhält man eine Curve, die für $v = \infty$ asymptotisch sich der rechten Linie nähert, die in einer Distanz gleich der Einheit parallel zur Volumenachse gezogen ist, für $v = b$ dieselbe Linie berührt und bei $v = 3b$ den oben berechneten Maximalwerth besitzt.

Erst wenn τ zu τ_k sinkt, dann beginnt die derart construirte Curve in zwei Zweige zu zerfallen, die beide die Linie $v = 3b$ zur Asymptote haben. Bei niederen Werthen von τ zerfällt die so construirte Curve in drei Zweige. Beginnen wir bei $v = \infty$ und lassen wir v stetig abnehmen, so beginnt $\frac{c_p - c_v}{R}$ sich über die Asymptote zu erheben, um bei dem Werth von v bereits unendlich gross zu sein, wo für die Isotherme das labile Gebiet beginnt und folglich $\left(\frac{dp}{dv}\right)_\tau$ gleich 0 ist.

Begannen wir bei $v = b$, zu immer grösseren Werthen von v fortschreitend, so begann $\frac{c_p - c_v}{R}$ die Linie tangirend die in der Höhe gleich der Einheit gezogen ist, und würde schnell gestiegen sein, um schon bei der anderen Grenze des labilen Gebiets unendlich gross zu sein, mithin bei einem Volumen, bei welchem der Druck der gewählten Isotherme ein Minimum ist. Der dritte Zweig liegt zwischen diesen beiden Grenzen und umfasst allein negative Werthe von $\frac{c_p - c_v}{R}$. Der

Punkt, wo dieser dritte Zweig den höchsten Punkt zeigt, liegt bei $v = 3b$, und der Werth von $\frac{c_p - c_v}{R}$ für diesen Punkt ist wieder gleich:

$$\frac{1}{1 - \frac{\tau_k}{\tau}},$$

welcher Werth negativ ist, wenn $\tau < \tau_k$ ist. —

Würde nicht $\frac{c_p - c_v}{R}$, sondern umgekehrt $\frac{R}{c_p - c_v}$ als Ordinate angenommen, so hätte die Curve einen einfacheren Verlauf. Dann hat man bei verschiedenen Temperaturen Curven, die alle unterhalb der Linie liegen, welche in der Höhe der Einheit gezogen ist und bei $v = 3b$ den niedrigsten Punkt erreichen. Bei $\tau = \tau_k$ berührt die Curve die v-Achse. Bei niedrigeren Temperaturen schneidet die Curve die v-Achse in zwei Punkte, der Eine rechts und der Andere links liegend vom Punkte, wofür $v = 3b$ ist.

Zwölftes Kapitel.[1])

Uebereinstimmende Eigenschaften der Normalcurven des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit für verschiedene Körper und eine Andeutung für die Gestalt dieser Curven bei Gemengen.

Nach den früheren Betrachtungen hat jede Isotherme eines Körpers unterhalb der kritischen Temperatur zwei Punkte, die man als die Grenzen, bis zu denen der Körper den angewiesenen Raum homogen auszufüllen im Stande ist, betrachten kann. Die Lage dieser Punkte hängt von verschiedenen Umständen ab, der Art der Wände, der Gestalt des Raumes u. s. w. Vorläufig mögen als die wichtigsten der möglichen Lagen diejenigen betrachtet werden, welche das Volumen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit angeben,

---

[1]) Das zwölfte und dreizehnte Kapitel enthalten die neuerdings unter den in der Ueberschrift gegebenen Titeln erschienenen Abhandlungen des Verfassers (Amsterdam 1880, herausgegeben von der K. Akad. van Wetensch.). Der Uebersetzer.

insofern es möglich ist, ohne Druckänderung von dem einen zum andern Volumen überzugehen. Hierbei liegen, wie Maxwell 1875 und Clausius später 1879 gezeigt haben, die Punkte auf derjenigen Höhe, welche als die mittlere für die Punkte der theoretischen Curve oberhalb der Abscissenaxe angesehen werden kann.

Denkt man sich den Coordinatenanfangspunkt, wie gewöhnlich, links, so hat man rechts diejenige Punktreihe, die das Volumen und den Druck des gesättigten Dampfes angiebt (Taf. II Fig. 3). Mit steigender Temperatur nimmt der Druck zu, das Volumen ab. In einer bestimmten Höhe hat die Curve einen Inflexionspunkt, und in der Nähe der kritischen Punktes ist der Culminationspunkt erreicht.

In diesem Punkte vereinigt sich die Curve mit derjenigen Punktreihe, welche das Volumen des Flüssigkeit unter dem Druck des gesättigten Dampfes angiebt. Diese letztere ist ein Theil der Curve, welche zunächst langsam, dann aber sehr bald schnell nach unten sinkt und im Feld der Zeichnung nur eine kleine Breite einnimmt, da das grösstmögliche Flüssigkeitsvolumen nur wenig grösser als das kleinstmögliche ist.

Eine Gleichung für diese Curve ist noch nicht gefunden. Schon lange hielt ich es für sehr wahrscheinlich, dass bei solchen Körpern, die nicht besonderen Verhältnissen unterliegen, wie Dissociation, und bei denen sich somit die Molecüle unabhängig von einander bewegen, diese Curve für alle Körper derselben Gleichung, abgesehen von den darin vorkommenden Constanten, entsprechen müsste. Und zwar würden diese Constanten nur unsere mit a und b bezeichneten sein können.

Zu wiederholten Malen versuchte ich, von der Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$$

ausgehend, mit Bezug auf das oben in Erinnerung gebrachte Gesetz von Maxwell und Clausius, die Gleichungen für die Curve des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, die ich der Kürze halber von jetzt an „Grenzcurve“ nennen will, festzustellen.

Zum ersten Male that ich dies nach Kenntnissnahme der thermodynamischen Oberfläche von Gibbs. Bei derselben sind

Volumen, Energie und Entropie als Coordinaten gewählt und giebt dieselbe die hier besprochene Curve als den geometrischen Ort für solche Punkte, deren Tangentialebene noch in einem zweiten Punkte der Oberfläche tangirt. Doch sah ich bald ein, dass durch Zuhilfenahme dieser Oberfläche die Berechnungen nicht einfacher werden, da man gerade durch Einführung von Vereinfachungen zu derselben Behandlungsweise wieder hingeführt wird, die aus dem Gesetz von Clausius und Maxwell folgt.

Nicht nur die langwierige Berechnung und das Verwickelte der Endgleichung hielten mich von der Veröffentlichung meiner Resultate ab, sondern auch die folgende Ueberlegung. Unsere obige Gleichung hat nur Gültigkeit für Volume $> 2b$. Wendet man nun das Gesetz von Maxwell-Clausius an, so wird das Resultat doch nur für einen kleinen Theil der besprochenen Linie und zwar in der Nähe des Culminationspunktes richtig sein. Dazu sind gerade die genauesten Beobachtungen für gesättigte Dämpfe bei Drucken angestellt, die vom Culminationspunkte weit entfernt sind. Somit fehlte meiner Ansicht nach das Material zur Vergleichung.

Betreffs der Gleichung für die Curve ist meine Ansicht dieselbe geblieben. Doch habe ich für die gegenseitige Vergleichung der Curven verschiedener Körper eine Berechnung finden können, die zwar auch nur mit Sicherheit für die Punkte in der Nähe des Culminationspunktes, aber auch mit grosser Wahrscheinlichkeit für den ganzen Verlauf dieser Curven gültig ist.

Aus der Gleichung:

$$(1) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(1 + \alpha t)$$

folgt für die Verhältnisse des kritischen Punktes (vgl. p. 100):

kritischer Druck $p_1 = a : 27 b^2$,

kritisches Volumen $v_1 = 3b$,

kritische Temperatur $1 + \alpha t_1 = \frac{8}{27} \frac{a}{b \, . \, R}$.

Setzen wir nun:

$$p = \varepsilon p_1; \quad v = n v_1; \quad 1 + \alpha t = m(1 + \alpha t_1),$$

so wird (1) zu:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m. \tag{2}$$

Drücken wir also den Druck in Theilen des kritischen Drucks, das Volumen in Theilen des kritischen Volumens und die absolute Temperatur in Theilen der kritischen absoluten Temperatur aus, so wird die Isotherme für alle Körper dieselbe.

Das dem Körper eigenthümliche, das „specifische“, ist hiermit weggefallen. Ich übergehe zunächst zahlreiche Folgerungen, und erinnere nur an die Eigenthümlichkeit, dass beim kritischen Punkt das Product aus Druck und Volumen stets derselbe Theil des aus dem Gesetze von Boyle-Gay-Lussac resultirenden sein muss.

Die durch (2) dargestellte Curve will ich die „reducirte“ Isotherme nennen. Wendet man nun hierauf das Gesetz von Maxwell-Clausius an, so müssen für alle Körper natürlich dieselben Schnittpunkte gefunden werden und eine „reducirte“ Grenzcurve liefern, aus der man leicht diejenige für jeden Körper ableiten kann.

Nach dem Gesetz von Maxwell-Clausius gilt, wenn mit γ das Volumen des gesättigten Dampfes, mit v das der Flüssigkeit bezeichnet wird, die folgende Gleichung:

$$p(\gamma - v) = \int_v^\gamma p\, dv$$

oder:

$$p(\gamma - v) = R(1 + \alpha t)\, \mathrm{l.}\frac{\gamma - b}{v - b} + \frac{a}{\gamma} - \frac{a}{v}.$$

Führt man hier wieder ein:

$$p = \varepsilon p_1, \quad 1 + \alpha t = m(1 + \alpha t_1), \quad \gamma = n_3 v_1 \text{ und } v = n_1 v_1,$$

so kommt man zu:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1 n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{3} m\, \mathrm{l.}\frac{3 n_3 - 1}{3 n_1 - 1}.$$

Nimmt man noch die Gleichungen:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1^2}\right)(3n_1 - 1) = 8m$$

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_3^2}\right)(3n_3 - 1) = 8m$$

hinzu, so lässt sich durch Elimination eine Beziehung zwischen ε und m aufstellen. Drücken wir dieselbe aus durch:

$$\varepsilon = \varphi(m),$$

so ist die Form dieser Function von der Art des Körpers unabhängig oder mit anderen Worten:

„Ist für verschiedene Körper die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen Temperatur, so ist auch der Druck des gesättigten Dampfes für dieselben ein gleich grosser Theil des kritischen Drucks“.

Wird n_1 und ε_1 eliminirt, so erhält man eine Beziehung zwischen m und n_3 und in analoger Weise durch Elimination von m und n_1 zwischen n_3 und m. Die Gleichung:

$$n = \psi(m)$$

muss dann für n wenigstens zwei Werthe haben und für alle Körper dieselbe Form besitzen. Daher der zweite Satz:

„Ist bei verschiedenen Körpern die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen absoluten Temperatur, so ist auch das Volumen, sowohl das des gesättigten Dampfes, wie das der Flüssigkeit, ein gleich grosser Theil des kritischen Volumens“.

Analoges muss dann auch für $n_3 - n_1$ gelten. Ist:

$$n_3 = \psi_3(m) \text{ und } n_1 = \psi_1(m),$$

so muss:

$$n_3 - n_1 = \psi_2(m) \quad \text{sein.}$$

In derselben Weise gelangt man auch zu:

$$n = \xi(\varepsilon).$$

Das Resultat lässt sich geometrisch so ausdrücken:

„Hat man für verschiedene Körper die Grenzcurve construirt — wobei man Druck und Volumen in solchen Maassen nimmt, dass die Culminationspunkte zusammenfallen — so fallen die Curven ganz zusammen“.

Clausius[1]) hat an Gleichung (1) eine Aenderung ange bracht, die zu folgender Form führt:

$$(4) \qquad \left(p + \frac{a}{T(v+\beta)^2}\right)(v-b) = RT.$$

Ohne auf die Bedenken, die ich gegen diese Abänderung hege, näher einzugehen, will ich nachweisen, dass auch diese Formel genau zu den eben erhaltenen Resultaten führt.

Setzt man $v + \beta = v'$, so wird:

$$\left(p + \frac{a}{Tv'^2}\right)(v' - (b+\beta)) = RT.$$

Wird wieder kritischer Druck, kritisches Volumen, absolute kritische Temperatur mit p_1, v_1, T_1 bezeichnet, so ist:

$$p_1 = \frac{a}{27\, T_1 (b+\beta)^2}; \quad v_1 = 3b + 2\beta; \quad T_1^{\,2} = \frac{8}{27}\frac{a}{(b+\beta)R}.$$

Setzt man weiter:

$$p = \varepsilon p_1; \quad T = mT_1; \quad v = n(v_1 + \beta) - \beta,$$

so wird (4) zu:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{m\,n^2}\right)(3n - 1) = 8m.$$

Die Anwendung des Maxwell-Clausius'schen Gesetzes giebt hier die Relation:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{m\,n_1 n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{3}\, m\,\mathrm{l.}\frac{3n_3 - 1}{3n_1 - 1}.$$

Mit Berücksichtigung von:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{m\,n_3^{\,2}}\right)(3n_3 - 1) = 8m$$

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{m\,n_1^{\,2}}\right)(3n_1 - 1) = 8m$$

hat man wieder die obigen Sätze $\varepsilon = \varphi'(m)$ und ebenso:

$$n_3 = \psi'_3(m); \quad n_1 = \psi_1(m); \quad n_3 - n_1 = \psi'_2(m).$$

Da schliesslich noch:

$$n_3 - n_1 = \frac{\gamma - v}{3(b+\beta)} = \psi'_2(m)$$

ist, so führt die Clausius'sche Gleichung zu dem Ergebniss, dass, wenn das Volumen ausgedrückt wird in Theilen von

[1]) Wied. Ann. 9, p. 337. 1880.

$b + \beta$, der Druck in Theilen des kritischen Drucks und die Temperatur in Theilen der kritischen Temperatur, dass dann die reducirten Grenzcurven für alle Körper congruent sind, ohne dass sie jedoch zusammenzufallen brauchen.

Clausius stellt seine Formel als für alle Volume gültig hin, also auch für solche Theile der Grenzcurve, die von dem Culminationspunkt weit entfernt sind. Doch ist die Bestätigung durch die Beobachtungen noch keineswegs ein sicherer Beweis für die Richtigkeit der angebrachten Aenderung.

Jedenfalls kann man, da schon zwei verschiedene Gleichungen für die Isotherme zu gleichartigen Gesetzen für die Grenzcurve führen, erwarten, dass auch bei veränderlichen Werthen von b, soweit dies nach meiner Betrachtung bei Volumen unterhalb $2b$ angenommen werden muss, dieselben Gesetze für den gesättigten Dampf sich ergeben müssen, wenn nur die Veränderlichkeit bei den verschiedenen Körpern in übereinstimmender Weise vor sich geht.

Zur Prüfung, ob in der Gleichung:

$$\varepsilon = \varphi(m)$$

für alle Körper φ dieselbe Form hat, steht reichlich Material zu Gebote. Es können dazu alle Körper dienen, deren kritischer Druck und kritische Temperatur bekannt sind und für die Beobachtungen betreffs der Dampfspannungen vorliegen. Hierher gehören Kohlensäure, Aether, Salzsäure, Aethylen, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure und andere. Alkohol habe ich ausschliessen zu dürfen geglaubt, da die Daten für den kritischen Punkt so sehr abweichen, dass die Beobachter offenbar mit verschiedenen Körpern experimentirt haben. So giebt Cagniard de la Tour $p_1 = 119$, $T_1 = 532^0$, und Sajotschewsky[1]) $p_1 = 62{,}1$ $T_1 = 507{,}3^0$. Die Abweichungen können durch verschiedenen Wassergehalt verursacht sein.

Aber auch bei den anderen Körpern, für die die Beobachtungen bessere Resultate aufweisen, mag nicht vergessen werden, dass vor allem der kritische Druck für keinen Körper mit Bestimmtheit bekannt ist; nicht nur, weil die geringste fremde Beifügung beim kritischen Punkt eine grosse Druckänderung verursacht, sondern auch weil dieser Druck nur

1) Beibl. 3, p. 741. 1879.

näherungsweise bestimmt ist, da er aus dem Volumen eines permanenten Gases nach dem Boyle'schen Gesetz berechnet wurde.

So kann man vollkommene Uebereinstimmung in den folgenden Tabellen kaum erwarten. Doch ist dieselbe immerhin so gross, dass man das aufgestellte Gesetz, wenn nicht als streng gültig, so doch näherungsweise als den Verlauf der Dampfcurve bestimmend ansehen muss.

Zunächst schicke ich eine Vergleichung von Aether und SO_2 voraus, zwei Körper von sehr verschiedener Zusammensetzung. Auch die kritischen Drucke weichen stark ab. Die nöthigen Daten sind den Beobachtungen von Sajotschewsky entnommen. Dieselben geben die Dampfspannung blos von 10 zu 10^0 und sind einige Werthe durch Interpolation bestimmt:

SO_2 — Aether

$$p_1 = 78{,}9, \quad T_1 = 428{,}4^0 \qquad p_1 = 36{,}9, \quad T_1 = 463^0.$$

Beispielsweise giebt Sajotschewsky für SO_2 $t^0 = 150$, $p = 71{,}45$.

Für Aether entspricht demselben Werthe von ε ein Druck 33,45 und hat nach der Tabelle Aether diese Spannung bei $183{,}3^0$. Somit ist:

$$m \text{ (für } SO_2) = \frac{273 + 150}{428{,}4} = 0{,}987$$

$$m \text{ (für Aether)} = \frac{273 + 183{,}3}{463} = 0{,}986$$

p		$m \cdot 10^3$	
SO_2	Aether	SO_2	Aether
60	28,4	964	963
49,97	23,4	941	940
41,56	19,4	918	918
33,95	15,9	894	895
27,82	13,0	871	872
22,47	10,5	848	849
18,09	8,46	825	828
14,31	6,69	801	807
11,09	5,18	777	784
8,43	3,94	754	762

Weiter ist die Vergleichung nicht möglich, da die Beobachtungen Sajotschewsky's hier abschliessen. Wollten wir aus denselben berechnen, bei welcher Temperatur Aether die

Spannung von 3,94 Atmosphären hat, so würde man 76° finden, beobachtet sind ungefähr 79°.

Berücksichtigt man, dass bei allen Beobachtungen der Druck nicht direct, sondern aus der Volumenänderung eines Gases berechnet worden ist, so ergiebt sich gewiss aus den Zahlen, wenn nicht die ganz strenge, so doch eine sehr angenäherte Gültigkeit des Gesetzes.

Am besten lässt sich das Gesetz dadurch prüfen, dass man für jeden Körper aus den Werthen von ε den von m berechnet. Für einige ist dies in den folgenden Tabellen geschehen. Sämmtliche Werthe für ε und m sind mit 10^3 multiplicirt.

1) Aether[1]) ($p_1 = 36,9$, $T_1 = 463$).

ε_1	ε_2	m	ε_1	ε_2	m
—	1	1	139	139	784
—	865	978	108	108	763
—	726	957	82	82	741
—	605	935	61,5	61,5	719
—	505	913	45,1	—	697
—	418	892	32,3	—	676
—	344	870	22,6	—	654
275	282	848	15,4	—	633
222	226	827	10,2	—	611
177	178	806	6,6	—	590

2) Schweflige Säure, Chloräthyl ($p_1 = 52,6$, $T_1 = 455,6$ nach Sajotschewsky), Kohlensäure ($p_1 = 72$, $T_1 = 303,9$ nach Andrews[2]).

SO_2		Chloräthyl		CO_2			
ε[1])	m	ε[2])	m	ε	m	ε	m
104,7	754	1	1	1	1	269	832
77,8	731	800	972	822[3])	969	510[5])	895
57,2	708	681	950	669	941	421	876
41,0	684	574	928	893[4])	981	367	858
28,7	661	480	906	795	964	312	840
18,4	637	398	884	622	931	266	821
12,7	614	330	862	479	898	223	803
8,0	591	282	840	362	865	185	786

[1]) ε_1 ist nach Regnault, ε_2 nach Sajotschewsky berechnet.

[2]) [1]) Berechnet nach Regnault, [2]) nach Sajotschewsky, [3]) von 3—4 nach Andrews, [4]) von 4—5 nach Regnault, [5]) von 5 an nach Faraday.

Die Zahlen der einzelnen Beobachter differiren immerhin so, dass man hieraus noch nicht das Gesetz für ein nur näherungsweise gültiges erklären kann. Z. B. folgt aus den Daten von Regnault für $\varepsilon = 0,269$ $m = 0,832$, und nach Faraday ist bei fast genau demselben Werth von ε der Werth von $m = 0,821$.

Dass das Gesetz auch praktisch von Wichtigkeit ist, erhellt schon daraus, dass man die Temperatur, bei der ein Dampf eine bestimmte Spannung besitzt, berechnen kann.

Berechnen wir beispielsweise den Siedepunkt von CO_2 unter dem Druck einer Atmosphäre, wobei wir die Beobachtungen für Aetherdampf als gegeben voraussetzen. Wir müssen dann zunächst zusehen, bei welchem p die Grösse ε für Aether denselben Werth hat wie bei Kohlensäure für $p = 1$. Es ist dies der Fall bei einem Druck von 384 mm. Dabei ist die Temperatur ungefähr $16,9^0$ und somit $m = 0,625$. $0,625 \times 303,9$ giebt dann die absolute Temperatur. Wir finden $t = -83^0$. Faraday beobachtet $p = 1,2$ bei $t = -79^0$. Da ferner für $p = 1,8$, $t = -73,3^0$ ist, so folgt aus der Beobachtung $t = -81^0$ für $p = 1$.

Man kann auch die Formel zur Berechnung des kritischen Drucks und Volumens anwenden, sobald Beobachtungen für die Dampfspannungen vorliegen. So ist die kritische Temperatur vom Wasser nur näherungsweise bekannt und vom kritischen Druck weiss man nur, dass er ziemlich hoch sein muss. Setzt man für die kritische Temperatur $410 + 273$, so hat man die Dampfspannungen bei bestimmten Theilen von 683^0 nur mit der Dampfspannung etwa des Aethers bei denselben Theilen von 463^0 zu vergleichen.

Ist die kritische Temperatur des Wassers richtig gewählt, so muss zwischen den Dampfspannungen der beiden Körper immer dasselbe Verhältniss bestehen, und zwar dasselbe wie zwischen den kritischen Drucken.

Eine Reihe correspondirender Temperaturen sind:

für Aether $t =$	0	10	20	30	40	50
für Wasser $t =$	128	142,7	157,4	172,1	186,8	201,5

und die Dampfspannungen in Millimetern:

für Aether:	184	286	432	634	907	1264
für Wasser:	1920	2917	4330	6250	8800	12050

Hieraus folgen die Verhältnisse:

10,3 10,2 10 9,8 9,6.

Dieselben bleiben nicht gleich, sondern nehmen regelmässig ab, und ist wahrscheinlich die kritische Temperatur des Wassers zu hoch angenommen. Setzt man dafür 390°, so werden dieselben Verhältnisse:

7,63 7,6 7,5 7,52 7,55

und mit dem Werth 7,55 ist der kritische Druck des Wassers $= 7{,}55 . 36{,}9 = 278$ Atmosph. Doch kann diese Zahl, da wir nicht bestimmt wissen, ob unser Gesetz in grösserer Entfernung vom Culminationspunkte der Grenzcurve vollkommen richtig ist, nur als eine Andeutung für die ungefähre Höhe des kritischen Drucks betrachtet werden.

Sehen wir nun weiter zu, inwiefern die Gleichung:

$$n_3 - n_1 = \psi_2(m)$$

durch die Beobachtung bestätigt wird. Zu dem Ende geben wir ihr erst eine andere Form und schreiben dafür:

$$\frac{V - v}{v_1} = \psi_2(m),$$

wo V das Dampf- und v das Flüssigkeitsvolumen bezeichnet. Nehmen wir zur Gewichtseinheit das Kilogramm, so wird $V - v$ gewöhnlich durch u ausgedrückt. v_1 ist gleich $3\,b$. Dabei ist die Volumeneinheit diejenige, welche der Körper bei 0° unter dem Druck von 1 Atmosph. einnimmt. Dies Volumen sei σ, dann ist:

$$\frac{u}{3\,b\,\sigma} = \psi_2(m).$$

σ ist dem Moleculargewicht μ umgekehrt proportional und daher:

$$\frac{u\,\mu}{b} = f(m) = F(\varepsilon).$$

In Worten:

„Die Differenz zwischen dem specifischen Dampf- und dem Flüssigkeitsvolumen, multiplicirt mit dem Moleculargewicht und dividirt durch das Volumen der Molecüle, ist bei Drucken, die gleiche Theile des kritischen Drucks sind, für alle Körper dieselbe.“

Für die Anwendung ist die letzte Form die geeignetste, während die erstere das Gesetz in einfacher Gestalt wiedergiebt.

In der Nähe des Culminationspunktes der Grenzcurve sind äusserst wenig Beobachtungen gemacht und müssen wir uns daher mit der Vergleichung anderer Theile der Curve begnügen. Um dabei von einer noch nicht genau bestimmten Grösse Gebrauch machen zu müssen, lassen wir b vorläufig ausser Acht. Wir sehen also zu, ob für zwei Körper die Werthe von u immer dasselbe Verhältniss besitzen. Und zwar zuerst bei Aether- und Wasserdampf, für welchen letztern 390° als kritische Temperatur angenommen wird. Die folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate; die Columne t enthält diejenigen Temperaturen des Aethers, welche den t_1 des Wasserdampfes correspondiren, u und u_1 sind die für diese Temperaturen den Tabellen von Zeuner entlehnten Werthe, deren Verhältniss die letzte Columne enthält.

t	t_1	u	u_1	
0	118	1,272	0,924	1,37
10	$132^1/_3$	0,839	0,611	1,37
20	$146^2/_3$	0,571	0,418	1,36
30	161	0,398	0,293	1,36
40	$175^1/_3$	0,285	0,210	1,36
50	$189^2/_3$	0,209	0,155	1,35
60	204	0,156		

Da nun
$$\frac{u\,\mu}{b} = \frac{u_1\,\mu'}{b'}$$
ist, so können wir auch aus dem Werthe des Verhältnisses b berechnen. Es ist $\mu = 18$, $\mu' = 74$, somit $b = b' / 5{,}5$. Wir werden gleich aus den Beobachtungen von Sajotschewsky b' zu 0,00575 bestimmen, so dass b für Wasser = 0,00105 wird.

Die Richtigkeit des Werthes für b können wir dadurch prüfen, dass wir mit demselben aus der Gleichung $p_1 = a / 27\, b^2$ den kritischen Druck für Wasserdampf berechnen. Da a / b aus der kritischen Temperatur zu 8,2 gefunden wird, so erhalten wir $p_1 = 289$, eine Zahl, die von der oben gegebenen 278 Atm. nicht allzusehr abweicht. Auch mit solchen Körpern, für die b vorher bestimmt werden kann, lässt sich eine Prüfung der Formel $u\,\mu : b = f(m)$ vornehmen. Zunächst geben wir eine

Reihe von beobachteten kritischen Temperaturen und Drucken und die daraus berechneten Werthe für b. Die Namen der Beobachter sind abgekürzt: A. = Andrews, S. = Sajotschewsky, H. = Hannay, C. = Cagniard, W. = van der Waals, An. = Ansdell, J. = Janssen.

		p_1	t_1	$b.10^5$
Kohlensäure	A.	73	30,9	200
Aether	S.	36,9	190	575
CS_2	S.	74,7	271,8	334
SO_2	S.	78,9	155,4	249
Alkohol	S.	62,1	234,3	374
"	H.	65	234,6	356
"	C.	119	256	203
Chloräthyl	S.	52,6	182,5	397
Benzol	S.	49,5	280,6	513
Aceton	S.	52,2	282,8	444
"	S.	60	237,5	390
Chloroform	S.	54,9	260	444
C_2H_4	W.	58	9,2	223
ClH	An.	86	51,25	173
C_2H_2	An.	68	37	209
CCl_4	H.	58,1	277,9	436
CS_2	H.	77,9	273	321
Stickoxydul	J.	73,07	36,4	194

In der folgenden Tabelle haben wir für eine Reihe übereinstimmender Drucke, p in Millim., den Tabellen von Zeuner die Werthe von u entnommen, die beiden folgenden Zeilen enthalten μ, das Moleculargewicht, und b, die fünfte, mit x bezeichnete ist der Quotient $u\mu / b$. Die drei letzten Zeilen gehören in ganz analoger Weise zusammen:

	Aether	Alkohol	Aceton	Chloroform	CCl_4
p	4953	8325	6982	7400	7826
u	0,056	0,058	0,056	0,027	?
μ	74	46	58	119,5	154
$b.10^5$	575	374	444	444	436
x	721	714	731	727	
p	2476	4162	3491	3700	3913
u	0,113	0,118	0,113	0,053	0,036
x	1455	1451	1476	1430	1300

Auch bei anderen in gleicher Weise reducirten Drucken findet das Gesetz Bestätigung. Man sieht aber auch, dass CCl_1 und CS_2 abweichen. Berücksichtigen wir jedoch, von wieviel Bestimmungen die hier zum Vergleich herangezogenen Grössen abhängig sind, so wird man auch jetzt noch nicht die gegebenen Gleichungen als blos näherungsweise richtig betrachten können.

Geht man von der Clausius'schen Gleichung der Isotherme aus, so wird an den vorhergehenden Betrachtungen wenig zu ändern sein. Es muss dann $n\mu/(b+\beta)$ für gleiche reducirte Drucke oder Temperaturen gleich sein. Auch wird die Grösse $(b+\beta)$ aus den Daten des kritischen Punktes in derselben Weise wie b berechnet, nur mit dem Unterschiede, dass unser b viermal das Volumen der Molecüle bedeutet, wahrend bei Clausius diese Grösse erst um die Unbekannte β vermindert werden muss, um ein Maass für das Volumen der Molecüle abzugeben.

Noch einige andere Eigenschaften der verschiedenen Grenzcurven lassen sich ableiten. So wird das Product pu bei gleichen reducirten Temperaturen einen Maximalwerth aufzuweisen haben. Doch kann man bei der Unsicherheit in den Werthen für pu hierfür nur eine annähernde Bestätigung erwarten. Bei 4 Körpern haben die Zeuner'schen Tabellen diesen Maximalwerth; für Aether bei einer bestimmten reducirten Temperatur ungefähr gleich 0,8. Fast denselben Werth giebt Aceton, CCl_4 und CS_2 und zwar 0,8, 0,73, 0,74.

Sind unsere Gleichungen richtig, so lässt sich auch eine Beziehung zwischen der latenten Dampfwärme verschiedener Körper finden.

Setzt man nämlich in der bekannten Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{ATu}$$

für p, T, und u successive εp_1, $m T_1$, $\varphi(m)\, b/u$, so wird:

$$\frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{8.273}{A} \cdot \frac{r\mu}{T_1} \cdot \frac{1}{\varphi(m)}.$$

Da nun bei gleichem m oder bei gleich reducirter Temperatur $d\varepsilon/dm$ gleich gross sein muss, ist auch:

$$\frac{r\mu}{T_1} = F(m)$$

und muss wieder F für alle Körper gleich sein.

Diese Beziehung erinnert an den Depretz'schen Satz. Man kann nämlich die letzte Gleichung in der Form schreiben:

$$\frac{r}{u\,p_1} = \psi(m).$$

Nach Depretz ist r/u für alle Körper bei den Temperaturen gleicher Dampfspannung gleich. Nach unserer Gleichung muss r/u bei gleichen reducirten Temperaturen dem kritischen Druck proportional sein. Wir wollen einige Zahlen geben, um darzuthun, in wie weit die Formel:

$$\frac{r\mu}{T_1} = f(m) = \varphi(\varepsilon)$$

den Beobachtungen entspricht.

Die folgende Tabelle giebt für mehrere Körper r bei p in Atm.; die Zeile y enthält den Quotienten $r\mu/T_1$.

	Wasser	Aether	Aceton	Chloroform	CCl_4	CS_2
p	7,5	1	1,41	1,49	1,57	2,03
r	489	90	126,5	60	45	82
y	1,35	1,31	1,44	1,35	1,34	1,15

Diesen Zahlen nach zu urtheilen scheinen die gefundenen Gesetze für Punkte, die weit von dem Ende der Dampf- und Flüssigkeitscurve liegen, nur näherungsweise zu gelten. Beobachtungen in der Nähe der Grenze liegen nicht vor. Sicher haben die empirischen Formeln für die latente Wärme für hohe Temperaturen keine Gültigkeit mehr. So giebt es keine einzige, die für die kritische Temperatur den Werth $r = 0$ liefert, selbst nicht annähernd.

Es muss noch bemerkt werden, dass das Gesetz für r bei allen Körpern eine gleichartige Abhängigkeit von m verlangt. Auch dies bestätigen die empirischen Formeln nicht; indessen kann dies auch nach dem eben Gesagten nicht erwartet werden.

Man hat neuerdings zu wiederholten Malen die Dampfspannungen verschiedener Körper verglichen, um aus den Eigenschaften des einen Dampfes auf die des andern schliessen zu können. So hat besonders Winkelmann[1]) eine für verschie-

---

[1]) Wied. Ann. 9. p. 208. 1880.

dene Dämpfe gültige Gleichung von ganz derselben Form, nur mit verschiedenwerthigen Constanten gegeben. In derselben kommen nicht zwei der Grössen p, v, T vor, sondern 3, und zwar t, p und die Dichte oder v. Wenn man die von Winkelmann mit d_n/d bezeichnete Grösse aus den Gleichungen für die kritische Temperatur verschiedener Körper berechnet, so findet man nicht 8/3, sondern eine viel kleinere Zahl. Damit ist schon hinlänglich bewiesen, dass dies Gesetz nur näherungsweise Theilen der Dampfcurve, die von dem Ende hinreichend weit entfernt sind, entsprechen kann.

Auch das von Dühring[1]) und in ganz ähnlicher Weise von Mondésir[2]) aufgestellte Gesetz kann keine durchgreifende Gültigkeit haben, da es auf die durchgehends vorhandene Ungleichheit des kritischen Druckes keine Rücksicht nimmt. Doch geht dasselbe in das von mir entwickelte über, sobald man für gleichen Druck nur gleichen reducirten Druck setzt. Denn bei gleichem reducirten Druck besteht zwischen t_1 und t_2 die lineare Gleichung:

$$\frac{1 + \alpha t_1}{T_1} = \frac{1 + \alpha t_2}{T_2},$$

welche in der Form:

$$t_1 = r + q t_2$$

das Dühring'sche Gesetz wiedergiebt.

Würden zwei Körper denselben kritischen Druck haben, so wäre mein Gesetz mit dem von Dühring identisch. Das ist angenähert bei Kohlensäure und Stickoxydul der Fall. Die kritische Temperatur von CO_2 ist 303,9°, die von N_2O 309,4° und wird somit, wenn t_1 die Temperatur für CO_2, t_2 die für N_2O bezeichnet:

$$273 + t_2 = 1{,}0181\,(273 + t_1)$$

oder:

$$t_2 - t_1 = 4{,}9 + 0{,}0181\,t_1.$$

$0{,}0181\,t_1$ kann erst, wenn t_1 von 0^0 sehr verschieden ist, in Betracht kommen und folgt daraus, dass bei diesen beiden Körpern zwischen den Temperaturen gleicher Spannung un-

---

1) Wied. Ann. **11**, p. 163, 1880.

2) Beibl. **5**, p. 52. 1881.

gefähr ein Unterschied von 4 bis 5° besteht. Nach den Beobachtungen von Faraday ist:

p	t_1	t_2
73	+ 30,4	+ 36,4
30,7	− 6,7	− 1,6
26,8	− 12,2	− 6,7
19,4	− 23,3	− 17,9
5,3	− 56,7	− 51,5
2,8	− 67,8	− 64,3

Für noch niedrigere Temperaturen würde, soweit wir uns da noch ganz auf die Richtigkeit der Beobachtungen verlassen können, das Gesetz seine Gültigkeit verlieren.

Dass das Dühring'sche Gesetz bei den vielfachen Uebereinstimmungen wenigstens für einen Theil der Grenzcurve den Beobachtungen entsprechende Werthe giebt, ist zu erwarten, folgt aber lediglich aus der Beziehung zwischen p und t für jeden Körper, die denn auch von Dühring angenommen wird.

Dasselbe ist aber nicht für andere Theile der Curve geprüft worden und wird bis zum Culminationspunkte derselben nicht mehr gültig sein.

Man wird so im Allgemeinen als ohne rationelle Bedeutung alle Beziehungen verwerfen müssen, aus denen Eigenschaften für gleiche Spannungen oder gleiche Temperaturen folgen. Denn da im Allgemeinen der kritische Druck verschieden ist, kann niemals eine allgemeine gültige Beziehung bei gleicher Spannung vorhanden sein. Steht der eine Körper unter dem kritischen Druck, der andere nicht, so muss nothwendig eine solche Relation fallen gelassen werden. Gewiss genügt das Gesagte, um vielen der gegebenen Beziehungen einen grossen Theil ihrer Bedeutung zu nehmen.

Ein Gesetz, dass durch unsere Betrachtungen eine sichere Grundlage gewinnen kann, ist dass Kopp'sche zur Bestimmung des Molecularvolumens. Dasselbe scheint mir aus zwei von einander unabhängigen zu bestehen, von denen jedes für sich wieder auf einer Hypothese beruht. Zuerst, dass man durch Multiplication des Raumes, den ein Gramm der Flüssigkeit einnimmt, mit dem Moleculargewicht ein relatives Maass für die Grösse der Molecüle erhält. Offenbar ist das, sowohl wenn alle Molecüle gerade aneinander liegen, richtig, als auch, wenn das Volumen genau ein gleich grosses Vielfaches des

Molecularvolumens ist. Auf diese letzte Hypothese stützt sich das Kopp'sche Gesetz, doch fehlt es bis jetzt an einem Beweise dafür.

Ein indirecter Beweis ist in gewissem Sinne der zweite Theil des Gesetzes, der dadurch, dass er den Atomen bestimmte relative Grössen zuerkennt, das Molecularvolumen berechnen lässt.

Aus der Gleichung:

$$n = \psi(m),$$

in der $n = v\,\mu : b$ ist, wobei wieder b viermal das Molecularvolumen darstellt, folgt unmittelbar:

$$\frac{v\mu}{b} = \psi(m)$$

als Ausdruck des Kopp'schen Gesetzes, nur ist das Volumen v nicht bei Temperaturen gleicher Dampfspannung, sondern bei Temperaturen gleicher reducirter Dampfspannung zu nehmen. Gewöhnlich wird das Kopp'sche Gesetz nur bei der Spannung von 1 Atmosph. angewandt, und werden daher die Abweichungen unbedeutend sein. Indessen müsste man der Bestimmung von b durch den kritischen Punkt den Vorzug geben, wenn nicht auf der andern Seite durch die geringste Beimengung eines andern Körpers der kritische Druck in merklicher Weise verändert würde.

Die bisherigen Resultate beziehen sich auf Körper, bei denen man auf nahezu vollkommene Reinheit rechnen kann. Die Curve, die dann die Grenze angiebt, bei welcher der Raum homogen erfüllt ist, kann als die Normale betrachtet werden. Indessen bei vielen Verhältnissen wird diese Grenzkurve in merklicher Weise abweichen; besonders dann, wenn man es nicht mehr mit einem homogenen Körper, bei dem alle Molecüle einander gleich sind, zu thun hat, sondern mit einem Gemenge. Wenn auch noch keine Beobachtungen vorliegen, die die Existenz einer derartigen Curve ausser Zweifel stellen, so giebt es doch meines Erachtens theoretische und empirische Thatsachen genug, um sie höchst wahrscheinlich zu machen. Schon lassen sich einige Andeutungen über die Richtung der Abweichung von der normalen Grenzcurve geben; einer weiteren Untersuchung mag eine genauere Feststellung derselben vorbehalten bleiben.

Bis jetzt hat man bei einem Gemenge von zwei oder mehr Körpern ein für jeden Bestandtheil von den andern fast ganz unabhängiges Verhalten angenommen. Diese Betrachtungsweise findet ihren schärfsten Ausdruck in dem Dalton'schen Gesetze für Gasgemenge. Man betrachtete sie als verschiedene Individuen — doch sollte ich meinen, man müsste zu befriedigenderen Resultaten führen, wenn man umgekehrt das Gemenge als ein Individuum ansieht. Dafür spricht zunächst, dass ein Gemenge ebensogut wie ein einfacher Körper eine kritische Temperatur hat, oberhalb deren alle Volume, bei denen der Raum homogen erfüllt ist, möglich sind. Natürlich hängt dieselbe mit denjenigen der Bestandtheile des Gemenges zusammen und mit dem Verhältniss, in dem dieselben vorkommen, ist jedoch von denen für die einzelnen Bestandtheile verschieden. Einige Beobachtungen lassen es mir als wahrscheinlich erscheinen, dass die kritische Temperatur eines Gemenges selbst ausserhalb derjenigen der Bestandtheile liegen kann.[1])

Oberhalb dieser Temperatur verhält sich also das Gemenge wie ein homogenes Ganze. Die Form der Isotherme scheint entweder mit der eines einfachen Körpers vollständig zusammenzufallen, oder ihr doch in den Hauptzügen zu folgen. Die Beobachtungen über die Zusammendrückbarkeit der Gase und den Einfluss der Temperatur sind vornehmlich mit einem Gemenge, Luft, angestellt, und haben dieselben mit einem einfachen Körper soviel Uebereinstimmung bewiesen, dass man fast vergessen könnte, Luft als ein Gemenge zu betrachten.

Es giebt für jede Art der Zusammensetzung bestimmte Werthe von a und b, die natürlich wieder mit den Werthen für die Bestandtheile und mit der Art der Zusammensetzung in Beziehung stehen. So muss denn auch ganz in derselben Weise der kritische Punkt von a und b abhängen, wie dies bei einfachen Körpern der Fall ist. Gerade so, wie bei letzteren unterhalb der kritischen Temperatur ein Theil der Isotherme wegen des labilen Gleichgewichts nicht zu verwirklichen ist,

---

[1]) Diese Betrachtungen über Gemenge stimmen mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen von Cailletet und Hautefeuille (C. R. **92**, p. 901. 1881) überein. Der Uebersetzer.

ist dies auch bei einem Gemenge der Fall. Rechts und links davon kann der Raum wieder homogen gefüllt sein.

Sind diese Betrachtungen richtig, so muss ein Gemenge, mag man es nun in einen sehr grossen oder in einen sehr kleinen Raum bringen, sich homogen verhalten. Für grosse Volume ist dies allgemein bekannt, und kann also bei jeder Temperatur ein Gemenge von zwei Gasen oder Dämpfen einen grossen Raum gleichmässig anfüllen. Anfangs glaubte ich, dass für sehr kleine Volume keine Versuche vorlägen und unterwarf daher Luft und Kohlensäure, dann auch andere Gemenge in beliebigen Verhältnissen einer experimentellen Untersuchung mit einer Cailletet'schen Pumpe.

Ein Gemenge von 9 Volumen CO_2 und 1 Volumen Luft hatte die kritische Temperatur von 25° und in den kritischen Druck 77,5 Atmosph. Bei 23,5° und $p = 73$ fand eine Trennung in zwei Theile statt. Wurde das Volumen weiter vermindert, so nahm der Druck zu und erst bei 95 Atmosph. war wieder Homogeneität vorhanden. Entsprechende Werthe sind 20,4°, 72 Atmosph., 103 Atmosph.; ferner war dies Gemenge homogen bei 19,2° und 106 Atmosphären, ebenso bei 2° und 145 Atmosphären.

Bei einem Gemenge von 7 Vol. CO_2 und 3 ClH ergaben sich folgende Resultate:

kritische Temp. = 31,6° kritischer Druck = 90 Atmosph.

	Condensation	Homogeneität
$t = 22{,}5^0$	$p = 69$	115
$t = 0$	$p = 39$	150

Später fand ich, dass dieses Phänomen schon von Cailletet beobachtet worden war.[1])

Derselbe fand bei einem Gemenge von 5 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft das Wiedereintreten der Homogeneität bei:

$t =$	5,5°	10	13	18	19
$p =$	132	124	120	113	110

Auch die Versuche von Hannay[2]) über die Löslichkeit fester Körper in Gasen können als Stütze für diese Betrachtungen dienen.

---

[1]) Beibl. 4, p. 322. 1880.

[2]) Beibl. 4, p. 771. 1880; vergl. auch Kundt, Wied. Ann. 12, p. 538. 1881.

Für den ersten Augenblick befremdet es, dass der Druck, bei dem Homogeneität wieder eintritt, mit abnehmendem t wächst. Doch lässt sich dafür leicht eine Erklärung finden.

Denken wir uns ein Gemenge CO_2 und Luft unterhalb der kritischen Temperatur zusammengedrückt. Erst ist das Volumen gross und der Raum gleichförmig angefüllt; dann kommt man zu einem Volumen, bei dem sich die Scheidung in zwei Theile, von grösserer und geringerer Dichte, vollzieht. Eben in Folge dessen haben die beiden Theile auch noch einen anderen Unterschied aufzuweisen, auch die Zusammensetzung ist nicht mehr dieselbe. So wird der Theil mit der grösseren Dichte hauptsächlich aus CO_2 bestehen, gemengt mit wenig Luft; Luft ist dagegen beträchtlich mehr in dem Theil mit der geringeren Dichte. Mit der Verkleinerung des Volumens ändert sich auch die Zusammensetzung. Die Flüssigkeit wird lufthaltiger, die Luft mehr kohlensäurehaltig. Bei gesteigertem Druck ist schliesslich die Zusammensetzung der beiden Theile wieder gleich, und man hat eine homogene Masse.

Die Grenzpunkte liegen nun auf der Isotherme nicht in derselben Höhe, sondern höher auf der Seite des kleineren Volumens. Die theoretische Isotherme wird hier nicht von einer geraden Linie parallel der Volumenaxe geschnitten, sondern von einer krummen. Die Gestalt derselben genau anzugeben, scheint mir vorläufig noch kaum thunlich. Dieselbe wird von den Bestandtheilen und der angewandten Menge abhängen. Indessen folgt doch soviel aus dem Vorhergehenden, dass der linke Theil der Grenzcurve nach oben gebogen ist.

Wäre man über die Gestalt der Curve im Klaren, so könnte man auch die Höhe, in der sie oberhalb der Abscissenaxe gezogen werden muss, angeben. Der mittlere Druck auf der theoretischen Isotherme und auf der empirischen muss wieder gleich gross sein. Denkt man sich einen einfachen Körper mit denselben Werthen von a und b wie das homogene Gemenge, so würde die empirische Isotherme eine gerade Linie sein, die auch derselben Eigenschaft genügt. Die Curve, die das Gemenge, solange es nicht homogen ist, beschreibt, muss somit auf der rechten Seite der Isotherme tiefer schneiden,

als dies bei einem homogenen Körper die gerade Linie thut. Dafür an der linken Seite um so höher.[1])

Es ergeben sich hieraus verschiedene Eigenschaften für die reducirte Grenzcurve von einem Gemenge im Vergleich zur Normalen. Die rechte Seite hat mit der Normalen viele Aehnlichkeit, doch ist bei gleichem m der Werth ε kleiner. Besonders wird dies beim Culminationspunkte der Fall sein, sich aber in weiterer Entfernung weniger bemerkbar machen. Beim kritischen Punkt, dem Endpunkt der Normalen, werden die beiden Curven einen Punkt gemein haben; aber von da an beginnt die abweichende, anstatt zu fallen, zu steigen, oder allgemeiner gesprochen, sie fällt weniger schnell als die Normale.

In den oben mitgetheilten speciellen Fällen bemerkt man sogar eine starke Steigung. Die Discussion der Frage, ob diese Steigung mit stets abnehmender Temperatur immer beibehalten wird, ist sehr wichtig. Wahrscheinlich ist dieselbe eine vorübergehende und bei einer bestimmten Temperatur ist der wieder Homogeneität hervorbringende Druck ein Maximum. Es passt dies besser zu dem Bild einer Abweichung von der Gestalt der Normalen. Experimentell ist mir die Nachweisung des Maximums bis jetzt nicht gelungen. In den obigen Beispielen muss dazu jedenfalls eine sehr niedrige Temperatur gehören. Ich setzte daher eine bestimmte Menge Wasser und Aether hohen Drucken aus, um ein Gemenge mit höherer kritischer Temperatur zu haben, bei dem die gewöhnliche Temperatur eine niedrigere reducirte ist. Aber wenn auch der Meniscus in der Grenzfläche verschwindet und durch eine vollständige Ebene ersetzt wird, so sieht man doch noch deutlich bei 300 Atmosph. eine Grenze zwischen den beiden Flüssigkeiten. Doch schien mir aus dem Versuch hervorzugehen, dass für Wasser und Aether die gewöhnliche Temperatur schon auf dem wieder fallenden Theil des einen Zweiges liegt. Bei einigermaassen

---

[1]) Diesen Betrachtungen zufolge wird der kritische Punkt eigentlich bei Gemengen in viel complicirterer Weise gefunden werden, als bei einfachen Körpern. Es ist nämlich der Punkt, in dem die empirische Druckcurve, wie sie in der Nähe der kritischen Temperatur gestaltet ist, drei zusammenfallende Punkte mit der kritischen Isotherme gemein hat. Hieraus dürfte folgen, dass wir der kritischen Daten für Luft, wie wir dieselben früher berechnet haben, nicht so ganz sicher sind.

rascher Erwärmung trübt sich das Wasser, welche Trübung bei zunehmendem Druck wieder verschwindet. Selbstverständlich ist die Trübung durch Ausscheidung von Aether verursacht. Somit scheint bei höheren Temperaturen Herstellung des homogenen Gemenges einen grösseren Druck zu verlangen. Es beweisen dies auch die unter dem Namen der Lösung von Gasen bekannte Phänomene.

Man kann also auch bei Gemengen eine Grenzcurve angeben, die erst bei Volumen unterhalb des kritischen hoch oberhalb der Abcissenaxe liegt, bei sehr niedriger Temperatur sich aber jedenfalls wieder der Abscissenaxe nähert und dieselbe erreicht. Daraus folgt der Satz:

„Alle Körper können sich mit einander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt.“ Zum experimentellen Beweis dieses Satzes wird man manchmal sehr hohe Drucke, manchmal sehr niedrige Temperaturen anwenden müssen. Selbstverständlich kann in vielen Fällen der Uebergang in den festen Zustand störend auftreten. Andererseits muss man solche Gemenge suchen, bei denen der betreffende Druck bei gewöhnlicher Temperatur nicht einen allzu hohen Werth hat, also bei denen schon bei gewöhnlichem Druck Neigung, ein Gemenge zu bilden, vorhanden ist.

Derartige Gemenge scheinen mir die von Alkohol, Aether und Wasser zu sein; ich konnte dieselbe bis jetzt aber nicht untersuchen. Löst man nämlich eine bestimmte Menge Aether in Alkohol, so kann man durch Zufügen von Wasser bewirken, dass bald ein homogenes Gemenge, bald Trennung in zwei Schichten eintritt. An der Grenze scheidet sich beim Zugiessen von einigen Tropfen Wasser eine grosse Menge aus, aber durch einen Tropfen Alkohol ist die Homogeneität wieder herzustellen.

Die erwähnte Eigenschaft, dass für den den Beginn der Verdichtung angebenden Zweig der Curve besonders in der Nähe des Culminationspunktes für bestimmte Werthe von m ein kleineres ε gefunden wird, beweisen die folgenden Zahlen, die die Resultate für ein Gemenge von 7 Vol. CO_2 und 3 Vol. ClH wiedergeben ($t_1 = 31{,}6$, $p_1 = 90$).

t	p	ε	m
31°	82	0,91	0,998
27	75	0,83	0,985
23,6	69.	0,77	0,975
19	63,5	0,70	0,956
16,2	58,5	0,65	0,949
13,2	54,5	0,60	0,939
10,6	51,5	0,57	0,931
8,5	48	0,53	0,924
0	39	0,43	0,897

Vergleicht man diese Zahlen mit den obigen (p. 142), so ist wirklich ε im Anfang viel kleiner. Bei $\varepsilon = 0,6$ hat man schon wieder eine solche Uebereinstimmung, dass die Unterschiede von da an unbedeutend sind.

Bemerkung zu S. 151—157. Die Anschauungen auf diesen Seiten, Mischungen betreffend, die den Anlass gaben, dass ich später das Verhalten der Mischungen genauer untersuchte, sind unvollständig, ja sogar in mancher Beziehung unrichtig. Namentlich ist die Gleichstellung der associirenden und dissociirenden Stoffe mit Mischungen von verschiedenen Stoffen nicht in allen Beziehungen durchzuführen. Es besteht nämlich unter anderem der Unterschied, dass während bei Comprimirung einer wirklichen Mischung der Druck dauernd steigt, auch wenn bereits ein Theil in flüssigen Zustand überging, bei einzelnem Stoff, dessen Molecüle associiren, der Druck während der Verflüssigung constant bleibt. Ferner soll ein grosser Unterschied in den kritischen Erscheinungen einer wirklichen Mischung und denen eines associirenden Stoffes bestehen. Im zweiten Theil soll die Theorie eines Gemisches gegeben werden, und so weit es bis jetzt möglich ist, mit den Ergebnissen der Erfahrung verglichen werden. Die Erscheinungen eines associirenden Stoffes sind noch zu wenig bekannt, um einer ernstlichen theoretischen Untersuchung unterzogen werden zu können.

Wenn ich auch im Allgemeinen empirischen Formeln wenig Werth zuerkenne, habe ich doch in der Absicht, die gefundenen Gesetze noch besser mit den Beobachtungen vergleichen zu können, für die Relation $\varepsilon = \varphi(m)$ eine empirische Gleichung aufzustellen gesucht, nämlich:

$$\cdot \log \varepsilon = f \cdot \frac{1 - m}{m},$$

Die Werthe derselben für Aether
n Regnault und Sajotschewsky
Tabelle berechnet. p_1 ist wieder
enau bestimmt angenommen worden.
en Werthe sind nach den Daten von
y, die übrigen nach Regnault berechnet.

	f	t	f	t	f
20°	3,154	50	3,10	120	3,15
- 10	3,147	60	3,10	130	3,13*
0	3,14	70	3,10	140	3,11*
10	3,13	80	3,10	150	3,13*
20	3,12	90	3,11	160	3,14*
30	3,13	100	3,12	170	3,08*
40	3,11	110	3,13	180	2,84*

Nur der letzte Werth weicht merklich ab. Man bedenke indessen, dass wenn T_1 nicht ganz genau bestimmt ist, dies in der Nähe dieser Temperatur von grossem Einfluss sein muss. Man braucht nur bei 180° an Stelle von $p = 31,9$ zu setzen 31,5, um die Constante 3,1 wieder zu erhalten.

Setzt man für ε und m die Werthe p/p_1 und T/T_1, so muss die allgemeine Gleichung für Körper, die keinen besonderen Verhältnissen wie Dissociation etc. unterliegen, sein:

$$-\log \frac{p}{p_1} = f \frac{T_1 - T}{T}.$$

f muss für alle Körper denselben Werth besitzen. In wie weit die Beobachtung dies bestätigt, will ich dadurch nachzuweisen versuchen, dass ich f auf indirecterem Wege berechne. Aus der letzten Gleichung folgt:

$$\frac{dp}{dT} = f \cdot l \cdot 10 \cdot \frac{p T_1}{T_2}$$

und da

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{A T u},$$

so ist auch:

$$\frac{A\,p\,u}{r} = \frac{1}{f.\,l\,10}\,\frac{T}{T_1}.$$ [1]

Nun hat Zeuner für mehrere Körper die Werthe von $A\,p\,u : r$ in seinen Tabellen gegeben. Nimmt man dieselben als richtig an, so hat man eine Gleichung zur Berechnung von f. Für Aetherdampf habe ich ich fast durchgängig etwas grössere Werthe gefunden, wie oben; doch ist der Unterschied gering. Auf andere Körper angewandt, findet man:

Wasser ($T_1 = 663$):		Chloroform:		Aceton:		Kohlensäure:	
0°	$f = 3{,}4$	0°	3,3	0°	3,8	0°	2,9
100°	3,1	160°	2,7	140°	3,0		
200°	3,0						

Auch die Constanten der empirischen Formel von Magnus für Wasserdampf und von Sajotschewsky für Aetherdampf können zur Bestätigung der Behauptung dienen, dass f wenigstens näherungsweise für alle Körper gleich gross ist.

Die erwähnten Gleichungen haben die Form:

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{c\,t}{q + t},$$

und es lässt sich leicht ableiten, dass c fast genau den Werth $f\,T_1/273$ haben muss. Nach Magnus ist c bei Wasserdampf $= 7{,}4475$, und nach Sajotschewsky bei Aetherdampf $= 5{,}1964$. Hieraus:

$$f = (273 : 663) \,.\, 7{,}4475 = 3{,}06,$$

und:

$$f = (273 : 463) \,.\, 5{,}1964 = 3{,}065.$$

---

[1] Diese Gleichung zeigt, dass das Verhältniss zwischen der äusseren Arbeit und der latenten Wärme bei Dämpfen blos von dem Theile abhängt, den die absolute Temperatur von der absoluten kritischen Temperatur selbst beträgt. Dies Verhältniss hat seinen Maximalwerth bei der kritischen Temperatur, ungefähr $1/7$. r und u sind bei dieser Temperatur Null, aber das Verhältniss hat einen bestimmten, für alle Dämpfe gleichen Werth. Da

$$\frac{r}{A\,p\,u} = \frac{T}{p}\,\frac{d\,p}{d\,T}$$

ist, so folgt gleichzeitig, dass bei der kritischen Temperatur nicht, wie man leicht annehmen könnte, $dp/dT = 0$ ist. Denkt man sich also auf der thermodynamischen Oberfläche die Curve des gesättigten Dampfes gezeichnet, so ist $p = \varphi(T)$ die Projection dieser Curve auf die (p, T) Ebene. Diese Projection hat daher einen parasitischen Zweig.

Für Benzol finde ich aus den Beobachtungen von Sajotschewsky $f = 2,94$.

Die folgende Tabelle enthält die mit Hülfe der Gleichung

$$-\log \frac{p}{49,5} = 2,94 \frac{280,6 - T}{T}$$

nach den Daten von Sajotschewsky berechneten Werthe. p_1 ist der berechnete, p_2 der beobachtete Druck, Δ die Differenz beider.

f	p_1	p_2	Δ
270	43,37	43,30	+ 0,07
260	38,28	38,25	+ 0,03
250	33,35	33,65	− 0,30
240	28,92	29,12	— 0,20
230	25,06	24,98	+ 0,08
220	21,54	21,35	+ 0,19
210	18,43	18,10	+ 0,33
200	15,62	15,34	+ 0,28
190	13,16	13,04	+ 0,12
180	11,01	11,02	— 0,01
80	0,953	1	— 0,047

Für SO_2 wird aus der Spannung bei 50° $f = 2,98$ gefunden, aus den Beobachtungen bei 100° = 3,04.

Für Chloräthyl giebt der Siedepunkt (13,5°) $f = 2,92$.

Für Chloroform mit 60° als Siedepunkt wird $f = 2,91$.

Meine Absicht war nicht, lediglich diese empirischen Formeln zu geben, sondern nur in verschiedener Weise zu zeigen, dass die oben gegebenen Sätze für eine Anzahl Körper genau oder fast genau richtig sind. Treten Abweichungen, wie bei CS_2 u. a., auf, so wird es nunmehr Zweck der Untersuchung sein müssen, „die Ursachen, weshalb einige Körper von den gegebenen Regeln abweichen, zu erforschen“.

Eine Ursache kann vielleicht in der freilich allgemeinen Voraussetzung gefunden werden, dass bei Flüssigkeiten eine bestimmte Zahl von Molecülen wenigstens zeitweilig zusammenfallen. Diese Thatsache gehört jedoch in das Gebiet der Dissociation. Auch Clausius neigt sich dieser Voraussetzung zu, und hat er, durch dieselbe veranlasst, die oben erwähnte Aende-

rung in dem Verlaufe der Isotherme angebracht. Indessen auch dann müssen, wie oben gezeigt wurde, die gefundenen Sätze ihre strenge Gültigkeit behalten. Nun hat Clausius nicht bewiesen, weshalb das möglicherweise stattfindende Zusammenfallen von Molecülen eine derartige Aenderung zuwege bringen sollte. Die Möglichkeit würde somit immer vorhanden sein, dass die hier und da vorkommenden Abweichungen wirklich der Thatsache, dass die Molecüle des Körpers nicht vollkommen unter einander gleich sind, zugeschrieben werden können. Ein solcher Körper aber, in dem mehrere Molecüle sich vereinigt haben, muss als ein Gemenge betrachtet werden. Die Gesetze für Gemenge haben bewiesen, dass die Spannung eine Function des Volumens ist. Da jedoch diese Eigenthümlichkeit bei Körpern wie CS_2 nicht beobachtet worden ist, so verliert die Hypothese, dass die Abweichungen von dem zeitweiligen Zusammenfallen von Molecülen herrühren, viel von ihrer Wahrscheinlichkeit. Eher scheint mir die Ursache in einer Grössenänderung des Molecüls gesucht werden zu müssen.

Dreizehntes Kapitel.

Die Ausdehnungs- und Zusammendrückbarkeits-coëfficienten in übereinstimmenden Zuständen verschiedener Flüssigkeiten.

Auch für die Werthe des Ausdehnungs- und Zusammendrückbarkeitscoëfficienten der verschiedenen Körper, besonders im flüssigen Zustande, lassen sich aus den vorhergehenden Betrachtungen einige Folgerungen ziehen. Zur näheren Erläuterung schicke ich noch einige Bemerkungen voraus. Denkt man sich drei auf einander senkrechte Axen, Volumen, Druck und Temperatur, so erhält man eine thermodynamische Oberfläche, die ebenfalls für alle Körper dieselbe sein muss. Nur dann, wenn man die drei Coordinaten mit den gewöhnlichen Einheiten misst, wird sich für jeden Körper eine andere thermodynamische Oberfläche ergeben. Diese Oberflächen bilden eine Gruppe, bei denen der geometrische Begriff der „Affinität“ erfüllt ist, und lassen sich die Eigenschaften einer solchen Gruppe benutzen,

um für die verschiedenen Eigenschaften der Körper, die von v, p und T abhängen, Relationen aufzustellen. Zu jedem Punkte der einen Oberfläche gehört ein correspondirender einer zweiten, und damit sind stets übereinstimmende Zustände der beiden Körper bestimmt.

So giebt ein Durchschnitt senkrecht auf die P-Axe eine Beziehung zwischen v und T bei dem Druck p, und legt man im entsprechenden Abstand eine ähnliche Ebene durch die Oberfläche des zweiten Körpers, so hat man eine Relation zwischen v und T für die betrachteten Körper unter übereinstimmendem Druck. Einem Paar unendlich nahe liegender Punkte des ersten Durchschnittes entspricht ein Paar unendlich nahe liegender Punkte des zweiten Durchschnittes. Darnach kann man leicht die Beziehung, welche zwischen den Werthen $1/v$ lim. $\Delta v / \Delta T$ für beide Körper in derartigen übereinstimmenden Zuständen bestehen muss, finden. Es ist dies der Ausdehnungscoëfficient bei gegebenem T und unter gegebenem p. Da nun $\Delta v / v$ bei beiden Körpern gleich gross ist, so werden die Werthe dieses Ausdehnungsoëfficienten den Werthen, die ΔT haben muss, wenn die beiden Körper immer in übereinstimmenden Zuständen bleiben sollen, umgekehrt proportional sein.

„Die Ausdehnungscoëfficienten der einzelnen Körper in übereinstimmenden Zuständen sind somit der absoluten kritischen Temperatur umgekehrt proportional.“

Algebraisch lässt sich dies in folgender Weise zeigen: Ist p_1 der kritische Druck, v_1 das kritische Volumen und T_1 die kritische Temperatur, und wird wieder $p = \varepsilon p_1$, $v = n v_1$ $T = m T_1$ gesetzt, so hat man (vergl. oben):

$$n = \varphi(\varepsilon, m),$$

oder:

$$\frac{v}{v_1} = \varphi\left(\frac{T}{T_1}, \frac{p}{p_1}\right).$$

Die Function φ ist nach Obigem für alle Körper dieselbe. Differentirt man bei constantem p nach T, so ist:

$$\frac{1}{v_1} \cdot \frac{dv}{dT} = \varphi' \cdot \frac{1}{T_1},$$

und somit auch:

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dT} = \frac{\varphi'}{\varphi} \cdot \frac{1}{T_1}.$$

Nimmt man nicht $1/v \lim. \Delta v/\Delta T$, sondern $1/v . \Delta v/\Delta T$ selbst, also den mittlern Ausdehnungscoëfficient bei dem Druck p, für die Erwärmung von T zu $T + \Delta T$, dann muss auch dieser T_1 umgekehrt proportional sein, wenn nur die Erwärmung beider Körper derartig geregelt wird, dass auch nach derselben beide sich in übereinstimmenden Zuständen befinden.

Die Volumenvermehrung $\Delta v/v$ ist für alle Körper dieselbe, wenn man sie unter übereinstimmendem Druck um eine T_1 proportionale Anzahl Grade erhitzt, wofern nur die Erwärmung bei einer ebenfall T_1 proportionalen Zahl von Graden beginnt.

Legt man senkrecht auf die T-Axe Durchschnittsebenen, so lassen sich in ganz analoger Weise die folgenden Sätze gewinnen. Wird mit $-1/v . dv/dp = \beta$ der Zusammendrückbarkeitscoëfficient bezeichnet, dann sind „bei übereinstimmenden Temperaturen und Drucken die Zusammendrückbarkeitscoëfficienten dem kritischen Druck umgekehrt proportional." Und ebenso wird sich ergeben, dass auch der mittlere Zusammendrückbarkeitscoëfficient dem kritischen Druck umgekehrt proportional ist.

Nach meinen früheren Betrachtungen folgen diese Beziehungen aus der für die Isotherme aufgestellten Gleichung, doch blieb der Beweis auf Volume $> 2b$ beschränkt. Indessen sind, wie ich ebenfalls oben nachwies, dieselben wenigstens mit grosser Annäherung auch noch da gültig, wo kleinere Volume in Frage kommen, und habe ich sie daher auf einen viel grösseren Theil der Isotherme ausgedehnt. Dann kann unter anderen das Kopp'sche Gesetz zur Bestimmung des Molecülvolumens zur Verification verwandt werden. Gleichzeitig wird damit eine Eigenschaft der Function des Molecülvolumens, welche die Grösse b bei Volumen unterhalb $2b$ darstellt, gefunden sein. b nämlich, das bei Volumen, welche mehr als achtmal das Molecülvolumen betragen, dem vierfachen Product dieses Volumens gleich ist, wird für die einzelnen Körper in übereinstimmenden Zuständen immer ein gleich grosses Vielfache von demselben sein.

Genaue Bestimmungen zur Prüfung des Satzes für den Ausdehnungscoëfficienten liegen u. a. von Kopp und Pierre vor. Freilich sind diese Beobachtungen nicht bei übereinstimmenden Drucken gemacht worden, da der Druck einer Atmosphäre doch nicht für jeden Körper denselben Werth von ε giebt. Indessen hängt der Ausdehnungscoëfficient bei Drucken, die nur einen kleinen Theil des kritischen betragen, nur sehr wenig von dem Druck ab. Die erwähnten Beobachter haben ihre Resultate in empirischen Formeln, aus denen das Volumen von 0° bis zum Siedepunkt bestimmbar ist, niedergelegt:

$$v_t = v_0 (1 + a t + b t^2 + c t^3).$$

Für unseren Zweck hat man nun die folgenden Berechnungen anzustellen. Zunächst sucht man sich eine Reihe übereinstimmender Temperaturen t' t'' t''' aus:

$$\frac{273 + t'}{T_1} = \frac{273 + t''}{T_2} = \frac{273 + t'''}{T_3} \text{ u. s. w.}$$

Dieselben werden in $1/v \,.\, dv/dT$ substituirt und muss dann

$$\frac{a + 2bt + 3ct^2}{1 + at + bt^2 + ct_3} \cdot T_1$$

für alle Körper denselben Werth besitzen. Man darf nur nicht vergessen, dass die Temperaturreihe innerhalb der durch die empirische Formel gezogenen Grenzen liegen muss.

Die genaueste Untersuchung, ob die Ausdehnungscoëfficienten in übereinstimmenden Zuständen nach unserem Satz in Zusammenhang stehen, ist wohl die folgende. Es lässt sich nämlich, sobald für einen Körper die empirische Formel gegegeben ist, die empirische Formel für jeden anderen Körper, dessen kritischer Punkt bestimmt ist, berechnen. Die so berechnete Formel kann dann mit der aus den Beobachtungen abgeleiteten verglichen werden. So habe ich aus den einzelnen Formeln von Pierre für Körper, deren kritische Temperatur bestimmt ist, jedesmal die Formel für Aether berechnet. Nimmt man dann an, dass die vollkommen einwurfsfreien Beobachtungen auch durch die empirische Formel genau wiedergegeben werden, so müssen die so einzeln berechneten Formeln nicht nur unter sich gleich sein, sondern auch mit der empirischen des Beobachters übereinstimmen.

Man verfährt zu dem Ende in folgender Weise, beispielsweise für die Formel des Aethers aus der des Chloroforms. Aus der Gleichung:

$$\frac{273}{463} = \frac{273 + \vartheta}{533}$$

sucht man diejenige Temperatur bei Chloroform, welche mit 0^0 bei Aether übereinstimmt (463^0 und 533^0 sind die absoluten kritischen Temperaturen für Aether und Chloroform). Die Formel für Chloroform sei:

$$v_t = v_0\,(1 + a\,t + b\,t^2 + c\,t^3).$$

Dann berechne man:

$$a' = \frac{533}{463}\;\frac{a + 2\,b\,\vartheta + c\,\vartheta^2}{1 + a\,\vartheta + b\,\vartheta^2 + c\,\vartheta^3}$$

$$b' = \left(\frac{533}{463}\right)^2 \frac{b + 3\,c\,\vartheta}{1 + a\,\vartheta + b\,\vartheta^2 + c\,\vartheta^3}$$

$$c' = \left(\frac{533}{463}\right)^3 \frac{c}{1 + a\,\vartheta + b\,\vartheta^2 + c\,\vartheta^3}.$$

Es wird dann:

$$V_t = V_0\,(1 + a'\,t + b'\,t^2 + c'\,t^3)$$

die für Aether zu berechnende Formel sein. Die Richtigkeit davon ist leicht einzusehen, soll aber auch noch zum Ueberfluss bewiesen werden. Schreibt man:

$$v_t = v_0\,(1 + a t + b\,t^2 + c\,t^3) = v_0\,(1 + a(\vartheta + t') + b\,(\vartheta + t')^2 + c\,(\vartheta + t')^3),$$

so muss:

$$v_t = v_0 \{(1 + a\,\vartheta + b\,\vartheta^2 + c\,\vartheta^3) + (a + 2\,b\,\vartheta + 3\,c\,\vartheta^2)\,t' + (b + 3\,c\,\vartheta)\,t'^2 + c\,t'^3\}$$

das Volumen des Chloroforms wiedergeben, im Fall man t', die Zahl Grade, nicht mehr von 0, sondern von ϑ an zu rechnen beginnt. Der letzten Gleichung kann man auch die Form geben:

$$v_t = v_\vartheta \left\{1 + \frac{a + 2\,b\,\vartheta + 2\,c\,\vartheta^2}{1 + a\,\vartheta + b\,\vartheta^2 + c\,\vartheta^3}\,t' + \frac{b + 3\,c\,\vartheta}{1 + a\,\vartheta + b\,\vartheta^2 + c\,\vartheta^3}\,t'^2 + \frac{c}{1 + a\,\vartheta + b\,\vartheta^2 + c\,\vartheta^3}\,t'^3\right\}.$$

Stimmen die Drucke, unter denen beide Körper stehen, überein, oder kann man sie ohne grosse Fehler als überein-

stimmend betrachten, so müssen auch V_0 (für Aether) und v_ϑ (für Chloroform) übereinstimmende Volume sein, und ebenso auch V_t (das Volumen des Aethers nach einer Erwärmung um t^0) und $v_{t'}$ (das Volumen des Chloroforms nach einer Erwärmung um t' oberhalb ϑ), falls $t/463 = t'/533$ ist. Es folgt daraus $V_t/V_0 = v_{t'}/V_\vartheta$ für jeden Werth von t, wobei $t' = (533:463)\,t$ sein muss — und daraus die Werthe von a', b', c'.

Die Beobachtungen von Pierre[1]) erstrecken sich auf eine grössere Anzahl Körper, deren kritische Temperaturen meistens aber nicht bekannt sind. Bei Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloräthyl, Ameisensäureäthyläther, Essigsäureäthyläther, schweflige Säure und Chloroform sind diese Temperaturen sorgfältig von Sajotschewsky bestimmt. Alkohol habe ich aus denselben Gründen wie früher ausgeschlossen. Für die übrigen Körper habe ich die eben entwickelten Rechnungen ausgeführt. Die folgende Tabelle giebt nach dem Namen des Körpers die Formel für Aether, die aus derjenigen des genannten Körpers berechnet worden ist. Die sämmtlichen Coëfficienten sind mit 10^{-7} zu multipliciren.

Schwefelkohlenstoff	$1 + 15600\,t + 55\,t^2 + 0{,}29\,t^3$
Chloräthyl	$1 + 15360\,t + 25\,t^2 + 0{,}15\,t^3$
Chloroform	$1 + 15340\,t + 32\,t^2 + 0{,}25\,t^3$
Ameisensäureäthyläther . . .	$1 + 15470\,t + 38\,t^2 + 0{,}08\,t^3$
Essigsäuremethyläther . . .	$1 + 15140\,t + 17\,t^2 + 0{,}05\,t^3$
Essigsäureäthyläther	$1 + 15300\,t + 37\,t^2 + 0{,}02\,t^3$

Pierre giebt:

Aether . . . . $1 + 15130\,t + 23{,}6\,t^2 + 0{,}40\,t^3$.

Dieses Resultat beweist, eine wie ausgezeichnete Bestätigung der Satz findet, selbst wenn man die Beobachtungen und die daraus resultirenden empirischen Formeln als vollkommen richtig annimmt. Zufällig geben die berechneten Formeln in unserem Fall stets eine etwas grössere Ausdehnung, wie beobachtet wurde. Dies wird bei anderen Körpern nicht mehr der Fall sein (vergl. auch p. 175).

Aus den berechneten Formeln folgt zunächst, dass die Producte des Ausdehnungscoëfficienten in die absolute kritische

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3), **15**, **19**, **21**, **33**.

Temperatur bei mit 0^0 für Aether übereinstimmenden Temperaturen den Werthen

1560 1536 1534 1547 1514 1530 1513

proportional sind. Nur SO_2 weicht nach den Beobachtungen von Pierre beträchtlich ab und würde in obiger Reihe die Zahl 1610 liefern. Es ist dies um so auffälliger, da SO_2 auch bei Temperaturen, bei denen Pierre die Ausdehnung untersucht hat, dem Gesetz für die Dampfspannung regelmässig folgt. So verlangt die Formel:

$$-\log \frac{p}{p_1} = f \frac{1-m}{m}$$

beim Siedepunkt -8^0 für f den Werth 3,06, wie bei Aether. Allerdings hat Pierre SO_2 nur in einem Temperturintervall von $16{,}38^0$ beobachtet und kann zur Bestimmung der drei Coëfficienten a, b, c eigentlich nur von drei Bestimmungen Gebrauch machen. Er spricht dann auch selbst mit einigem Zweifel von der gegebenen Formel und hält die Beobachtungen für minder genau, wie bei den anderen Körpern. So ist es wohl gestattet, die Ausdehnung von SO_2 als noch nicht hinreichend genau bekannt anzusehen.

Auch die Beobachtungen von Kopp bei Aether, Ameisensäureäthyläther, Essigsäureäthyläther, Benzol, Essigsäuremethyläther und Aceton können herangezogen werden. Die in folgender Tabelle gegebenen Formeln sind in derselben Weise, wie oben, aus den empirischen der vorhergenannten Körper für Chloräthyl berechnet worden.[1]) Die Coëfficienten sind mit 10^{-7} zu multipliciren.

Aether	$1 + 15240\,t + 39{,}56\,t^2 + 0{,}28\,t^3$
Ameisensäureäthyläther . .	$1 + 15580\,t + 25{,}54\,t^2 + 0{,}47\,t^3$
Essigsäureäthyläther . . .	$1 + 15770\,t + 41{,}26\,t^2 + 0{,}16\,t^3$
Benzol	$1 + 15940\,t + 37{,}13\,t^2 + 0{,}13\,t^3$
Essigsäuremethyläther . . .	$1 + 16050\,t + 45{,}83\,t^2 + 0{,}04\,t^3$
Aceton	$1 + 16340\,t + 43{,}10\,t^2 + 0{,}15\,t^3$

Kopp selbst giebt für Chloräthyl keine Beobachtungen. Nach Pierre ist:

Chloräthyl . . . $1 + 15750\,t + 28{,}13\,t^2 + 0{,}16\,t^3$.

[1]) Herr Cand. P. C. Kaz, dem ich für die bei meinen letzten Untersuchungen vielfach bewiesene Hülfe meinem besten Dank abstatte, hat diese Rechnungen ausgeführt.

Hier ist die Uebereinstimmung weniger gut, wie oben. Doch zeigen die in vieler Hinsicht vortrefflich mit einander übereinstimmenden Beobachtungen von Pierre und Kopp hier und da Abweichungen, sodass die Frage, wie weit sich die Gültigkeit unseres Satzes erstreckt, hiernach nicht entschieden werden kann. So lange ein Beobachter, wie Kopp, für den Ausdehnungscoëfficienten desselben Körpers 0,00144 und 0,00151 (für Aether bei 0°) findet, sind die Unterschiede der experimentell gefundenen Werthe nicht minder gross, wie die der berechneten.

Auch Wasser kann zur Prüfung herangezogen werden, obschon dessen kritische Temperatur nicht genau bekannt ist (nach Schätzung von Cagniard de la Tour 410°, nach früheren Betrachtungen vergl. p. 144 390°). Hirn hat nämlich die Ausdehnung des Wassers zwischen 15 und 200 Atmosphären Druck untersucht. Nimmt man 410°, so correspondirt 128° bei Wasser mit 0° bei Aether, und muss die Ausdehnung des Aethers von 0 bis 10° pro Volumeneinheit gerade so gross sein, wie die von Wasser zwischen 128 bis 142,75°. Steigt man bei Aether um 10°, so muss man dies bei Wasser um 14,75° thun. Nach den Versuchen von Pierre und Hirn ist:

Aether		Wasser	
0—10°	0,01541	128 —142,75	0,01407
10—20	0,01613	142,75—157,5	0,01520
20—30	0,01707	157,5 —172,25	0,01736.

Wenn auch diese Werthe nicht zusammenfallen, so stimmt doch der Mittelwerth für Aether zwischen 0 und 35° mit dem für Wasser zwischen 128 und 180° genügend zur Bestätigung unseres Satzes überein. Mit 390° als kritische Temperatur des Wassers würden alle Zahlen bei Wasser ein wenig niedriger ausgefallen sein.

Um das Gesetz auch für den Zusammendrückbarkeitscoëfficienten einer Prüfung unterwerfen zu können, fehlt es an Material (vergl. weiter unten). Zwar sind für drei Körper, deren kritische Temperaturen bekannt sind, Beobachtungen vorhanden, doch nicht bei übereinstimmenden Temperaturen und Drucken, und dass dieser Coëfficient von der Temperatur sehr abhängt, ist hinreichend bewiesen.

Der kritische Druck von Chloroform ist ungefähr $^1/_3$ mal so gross wie der von Aether, und würde dann nach unserer Regel der Zusammendrückbarkeitscoëfficient beim ersten Körper $^2/_3$ mal soviel betragen, wie beim zweiten. Nun ist β_0 bei Aether 0,000111, also muss β_{41} bei Chloroform 0,000074 sein. Grassi giebt für letzteren $\beta_{8,5} = 0,0000625$ und $\beta_{12,5} = 0,000648$.

Der kritische Druck bei CS_2 ist doppelt so gross wie bei Aether, und muss β_{48} bei CS_2 halb so gross sein, wie β_0 bei Aether, also $= 0,000056$. Amaury und Descamps geben für $CS_2 = 0,000063$.

Prof. E. Wiedemann machte mich später auf die Untersuchungen Amagat's über die Compressibilität der Flüssigkeiten[1]) aufmerksam. Obgleich ich den Resultaten derselben für die Kenntniss des Zusammendrückbarkeitscoëfficienten eine grosse Bedeutung beilegen muss, und auch mit Bestimmtheit die Veränderlichkeit dieses Coëfficienten mit steigender Temperatur daraus hervorgeht, so ist doch da, wo sie mit den Zahlen anderer Beobachter verglichen werden können, der Unterschied gewöhnlich ein so grosser, dass ihre Genauigkeit noch nicht als über jeden Zweifel erhaben betrachtet werden darf. So findet Amagat für Aether bei 13,7° den Werth $\beta = 0,000167$, unabhängig von den Druckgrenzen; Grassi giebt $\beta_{14} = 0,000140$ und $\beta_{13,8} = 0,000153$, bei einer Druckzunahme von 1,58 resp. von 8,4 Atmosphären. Ebenso bei Alkohol:

Amagat $\beta_{14} = 0,000101$
Grassi $\beta_{13,1} = 0,000090$
„ $= 0,000099$

Bei Schwefelkohlenstoff:

Amagat . . . . $\beta_{15,6} = 0,000087$
Amaury und Descamps $\beta_{14} = 0,000063$.

Amagat giebt stets, wo Vergleichswerthe von anderen Beobachtern vorliegen, den grössten Werth.

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. **11**, p. 520—549. 1877; Beibl. **1**, p. 489. 1877. Die Betrachtungen über die Untersuchungen Amagat's sind vom Verfasser nachträglich zugefügt.

Andererseits zeigt sich aus einer Untersuchung Ramsay's[1]) von Neuem, wie verschieden die Daten für den kritischen Punkt bei demselben Körper noch gefunden werden. So findet für Aether:

Ramsay	$t_1 = 195{,}5^0$,	$p_1 = 40$
Sajotschewsky	$t_1 = 190^0$,	$p_1 = 36{,}9$.

Ferner für Benzol:

Ramsay	$t_1 = 291{,}7^0$,	$p_1 = 60{,}5$
Sajotschewsky	$t_1 = 280{,}6^0$,	$p_1 = 49{,}5$.

Wahrscheinlich haben diese Abweichungen ihren Grund in Verunreinigungen, die bei gewöhnlicher Temperatur unmerklich sind. Auf das oben gegebene Gesetz für die Dampfspannung haben dieselbe nur in geringem Maasse einen nachtheiligen Einfluss, da der grössere Druck mit der Temperaturzunahme etwa übereinstimmt. So giebt Ramsay als Maximaldruck des Aethers bei 190° nahe den Werth, den Sajotschewsky für den kritischen Druck findet. Wenn es aber die Verification anderer Gesetze gilt, werden sich die erwähnten Abweichungen sehr fühlbar machen.

Somit darf man wohl das Bestreben, ein entscheidendes Urtheil über die Gültigkeit des Gesetzes für den Zusammendrückbarkeitscoëfficienten auszusprechen, als voreilig betrachten. Doch soll damit nicht etwa gesagt sein, dass die Resultate Amagat's mit diesem Gesetz in Widerspruch stehen. Nimmt man für den Aether Amagat's als Daten des kritischen Punktes die Werthe von Ramsay an, so stimmen fast alle Beobachtungen mit dem Gesetz gut überein, wie aus der folgenden Tabelle erhellt. In derselben stehen neben den Zahlen Amagat's für Aether diejenigen, welche man durch Anwendung des Gesetzes aus seinen Beobachtungen über die Compressibilität anderer Körper ebenfalls für Aether findet. Für die anderen Flüssigkeiten sind die Werthe für den kritischen Punkt den Beobachtungen Sajotschewsky's entnommen worden.

---

[1]) Proc. London Roy. Soc. **31**, p. 194—206. 1881.

t	$10^6 . \beta$ bei Aether	$10^6 . \beta$ berechnet aus den Beobachtungen bei					
		Chloräthyl	Alkohol	Essigsäuremethyläther	Aceton	Chloroform	Benzol
13,5°	167	—	—	—	—	—	—
17	—	182	—	—	—	—	—
22,7	—	194	—	—	—	—	—
25,4	190	—	—	—	—	—	—
42,5	—	—	—	—	—	—	215
54,5	—	—	—	—	—	282	—
63	300	—	—	—	—	—	—
71	—	337	323	—	—	—	—
72	—	—	—	—	358	—	—
74	—	—	—	370	—	—	—
78,5	367	—	—	—	—	—	—
90,1	—	474	—	—	—	—	—
99	555	—	—	—	—	—	—
110	—	672	—	—	—	—	—

Bei Schwefelkohlenstoff und Essigsäureäthyläther würden sich Abweichungen ergeben.

Für Chloräthyl findet Amagat eine Formel von Duprée bestätigt. Dieselbe fällt mit $T.(dp/dT)_v = a/v^2$ zusammen, welche Formel aus unserer Zustandsgleichung abgeleitet wird, wenn wir, was bei Flüssigkeiten erlaubt ist, den äusseren Druck gegen den molecularen vernachlässigen.

Ich habe bisher die Aenderungen untersucht, die das Volumen in übereinstimmenden Zuständen bei Aenderungen von p und t erfährt. Es bleibt noch zu discutiren, in wie weit v sich bei allen Körpern als ein gleich grosser Theil des kritischen Volumens nachweisen lässt.

Unsere Theorie giebt das kritische Volumen als das Product von $3b$ in das Volumen bei 0° unter 760 mm Druck: b ist gleich $4b_1$ und b_1 das Volumen der Molecüle. Somit wird $b/4$ des genannten Gasvolumens den Raum, den der Körper wirklich einnimmt, darstellen. Unsere Theorie verlangt nun, dass das in übereinstimmenden Zuständen genommene Volumen ein gleich grosses Vielfache des in der angegebenen Weise berechneten Molecularvolumens beträgt. So ist z. B. das Gasvolumen von 1 Kilogramm Aether bei 0° und 760 mm 302 Liter, und daraus wird, mit Hülfe des aus den

Beobachtungen von Sajotschewsky abgeleiteten Werthes für $b = 0,00575$, das Volumen der Molecüle gleich 0,4341 Liter bestimmt. Das scheinbare Flüssigkeitsvolumen bei 0^0 und 760 mm ist 1,396 Liter, wenn die Dichte zu 0,716 angenommen wird (doch findet man auch 0,715 und selbst 0,736); somit ist dasselbe 3,25 mal so gross, wie das wirklich von dem Körper eingenommene. Den Werth dieses Factors bei anderen Körpern giebt die folgende Tabelle, wobei zu berücksichtigen ist, dass das scheinbare Volumen bei übereinstimmendem p und t genommen werden muss.

Aether	3,25	Chloroform	3,35
Wasser	3,26	Chloräthyl	3,15
CS_2	3,42	Essigsäureäthyläther .	3,28
Benzol	3,25	Ameisensäureäthyläther	3,10
Aceton	3,46	SO_2	3,11.

Zur Berechnung dieser Zahlen bedarf man der Kenntniss der kritischen Temperatur, des kritischen Drucks, des Moleculargewichts, der Dichte bei 0^0, des Ausdehnungscoëfficienten und streng genommen auch des Zusammendrückbarkeitscoëfficienten, und kann daher die Uebereinstimmung wohl eine befriedigende genannt werden.

Dazu muss man sich vergegenwärtigen, dass die Theorie voraussetzt, die Molecüle bleiben selbst beim höchsten Verdichtungsgrad als einzelne Individuen bestehen, und es tritt im Ganzen keine Vereinigung zu complexeren Gruppen von Atomen ein. A priori ist dies unsicher und musste dies der Einfachheit halber angenommen, und das sich aus der weiteren Untersuchung ergebende Resultat mit der Erfahrung verglichen werden.

Es hat sich nun doch eine derartige Uebereinstimmung ergeben, dass wir mit Recht derartige complexe Molecüle als nur in sehr geringer Anzahl vorhanden betrachten können. Dass bei einigen Körpern dies mehr der Fall ist, folgt aus der Theorie der Dissociation.

Ergiebt sich überall derselbe Werth des Factors, so lässt sich aus den Daten des kritischen Punktes eine einfache Regel zur Berechnung der Dichte einer Flüssigkeit, bei einer mit 0^0 für Aether übereinstimmenden Temperatur ableiten. Sind jedoch die Werthe des Factors etwas verschieden, so wird

sich die Dichte auch nur näherungsweise finden lassen. Mit 3,25 wird die Dichte des Diäthylamins ($p_1 = 38{,}7$; $T_1 = 493^0$) ungefähr gleich der des Aethers.

Anfänglich fehlte es mir an experimentellen Daten für die Dichte des Diäthylamins, doch hat Prof. A. C. Oudemans[1]) nachträglich die Freundlichkeit gehabt, dieselbe zu bestimmen und die Resultate seiner Untersuchung mir zu Verfügung zu stellen.

Aus dem allgemeinen Gesetz für Flüssigkeiten folgt, dass in übereinstimmenden Zuständen v/v_1 für alle Körper denselben Werth hat, wo v_1 das kritische Volumen bedeutet. Denkt man sich nun für die Gewichtseinheit verschiedener Körper einen neuen übereinstimmenden Zustand, sodass also:

$$v = n v_1;\quad p = \varepsilon p;\quad T = m T_1$$

mit für alle Körper gleichen Werthen vor n, ε und m in der Gleichung:

$$\frac{v p}{T} = \frac{n \varepsilon}{m} \frac{v_1 p_1}{T_1},$$

so wird bei hinreichend grossem Werth von v jede Seite der Gleichung dem Moleculargewicht umgekehrt proportional sein. Hieraus folgt:

$$\frac{1}{v_1} = \frac{n \varepsilon}{m} \cdot \frac{\mu_1 p_1}{T_1}.$$

Nimmt man also die Dichten d_1 und d_2 zweier Körper in übereinstimmenden Zuständen, so ergiebt sich die Beziehung:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\mu_1 p_1 T_2}{\mu_2 p_2 T_1}. \tag{1}$$

Die Art der Ableitung warnt uns, die letzte Beziehung da aufrecht zu erhalten, wo auch das Avogadro'sche Gesetz seine Gültigkeit verliert, nämlich in Fällen, in denen man von abnormer Dampfdichte spricht. Es lässt sich voraussehen, dass innerhalb nicht allzu weiter Grenzen die eben aufgestellte Relation über normale oder anormale Flüssigkeitsdichte ein Urteil zu fällen gestattet.

Wendet man nun Formel (1) zur Vergleichung der Dichten von Aether und Diäthylamin an, so hat man, da für Aether

[1]) Nachträglich zugefügt aus „Natuurk. Verh. der Koninkl. Akad., Deel 11, p. 10. 1881".

$$\mu_2 = 74, \quad p_2 = 36{,}9, \quad T_2 = 463^0$$

und für Diäthylamin:

$$\mu_1 = 73, \quad p_1 = 38{,}7, \quad T_1 = 493^0 \text{ ist,}$$

$$\frac{d_1}{d_2} = 0{,}972.$$

Ist d_2 die Dichte von Aether bei 0^0 und dem Druck von 1 Atm., so ist d_2 die Dichte aus Diäthylamins bei $17{,}7^0$ und 1,05 Atm. Prof. Oudemans fand die Dichte des Diäthylamins bei 18^0 und 1 Atm. gleich 0,70847. Mit dem von Kopp gegebenen Werth für Aether 0,736, wird $d_1/d_2 = 0{,}963$. Der Unterschied beträgt weniger als $1\,^0/_0$ und ist durch die Fehler bei der Bestimmung des kritischen Punktes vollständig erklärlich.

Auch das Gesetz für den Ausdehnungscoëfficienten lässt sich durch die Untersuchung von Oudemans prüfen. Nachdem mir die vorläufigen Resultate mitgetheilt waren, habe ich in der oben angegebenen Weise (p. 165 u. ff.) die empirische Formel aus der von Pierre für Aether aufgestellten berechnet. Will man so die Formel für Diäthylamin von 0^0 bis t^0 ableiten, so muss man allerdings annehmen, dass die Pierre'sche Formel für Aether auch noch einige Grad unter Null gültig ist. Wenn dies auch wohl keinem Zweifel unterliegt, so mag es doch mit Vorbehalt angenommen werden. Man findet hiernach das Volumen des Aethers aus dem bei 0^0 nach:

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,413\,t + 0{,}000\,000\,35\,t^2 + 0{,}000\,000\,034\,t^3).$$

Prof. Oudemans machte mit einem gereinigten Präparat, nachdem er von 70 ccm 25 ccm abdestillirt hatte, zwei Beobachtungsreihen, die eine mit einem Pyknometer von Geissler mit eingeschliffenem Thermometer (Vol. 22 ccm), die andere mit einem Gay-Lussac'schen Fläschchen von ca. 100 ccm Inhalt. Das Resultat beider war, dass das Diäthylamin sich gleichmässig ausdehnt.

Nach der ersten Reihe (0—40^0) ist:

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,516\,5\,t) \ldots (d_0 = 0{,}727\,76),$$

nach der zweiten (0—54^0):

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001\,554\,t) \ldots (d_0 = 0{,}728\,09).$$

Der zum Versuch verwandte Körper schien jedoch bei

näherer Untersuchung nicht ganz homogen zu sein. Von den 25 ccm werden zuerst noch ungefähr 14, dann 11 abdestillirt. Der erste Theil hatte bei 0° eine Dichte von 0,72723, der zweite 0,72906. Wegen des constanten Siedepunktes und auch aus anderen Gründen schien der erste Theil das meiste Vertrauen zu verdienen und wurde nochmals in dem Gay-Lussac-schen Fläschchen untersucht. Wiederholte Wägungen bei 0, 18, 36, 54° ergaben die specifischen Gewichte:

$$d_0 = 0{,}72723;\ d_{18} = 0{,}70840;\ d_{36} = 0{,}69829;\ d_{54} = 0{,}66990.$$

Daraus leitet Prof. Oudemans ab:

$$V = V_0\,(1 + 0{,}001\,411\,7\,t + 0{,}000\,003\,349\,t^2 + 0{,}000\,000\,002\,6\,t^3).$$

Wenn auch die Coëfficienten von t^2 und t^3 beträchtlich von einander abweichen, so ist doch für die Coëfficienten von t die Uebereinstimmung eine derartige, dass wir darin ganz bestimmt eine Bestätigung des allgemeinen Gesetzes erblicken dürfen.

Nachtrag zum neunten und zehnten Kapitel.

Weitere Werthe von K.[1]

Bereits im neunten Kapitel wurde der Versuch gemacht, für den Moleculardruck bei Flüssigkeiten, die Grösse K in der Capillaritätstheorie von Laplace, bestimmte Werthe zu finden.

Nach dem allgemeinen Gesetz muss diese Grösse in übereinstimmenden Zuständen dem kritischen Druck proportional sein. Die numerischen Werthe, welche ich für Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gefunden habe, entsprechen ungefähr diesem Gesetz. Dahingegen weichen die Werthe für Wasser ab.

Die folgende Tabelle giebt eine hiernach berechnete Reihe von Werthen für Körper, die sich in einem Zustand befinden, der mit dem für Aether bei 0° und dem Druck von 1 Atm. übereinstimmt.

Körper	K	Körper	K
Aether	1430 Atm.	Schweflige Säure	3060 Atm.
Alkohol	2400 „	Kohlensäure	2820 „
Schwefelkohlenstoff	2890 „	Essigsäuremethyläther	2225 „
Wasser	10700 „	Diäthylamin	1500 „
Chloräthyl	2040 „		

[1]) Vergl. die Anmerkung zu p. 173.

Diese Grösse entzieht sich jedoch einer experimentellen Bestimmung. Wohl können die Werthe eine Frage beantworten helfen, die für die Capillaritätstheorie von grosser Wichtigkeit ist, nämlich, ob der Radius der sogenannten Attractionssphäre für alle Körper gleich gross ist oder nicht, oder ob die Werthe für ihn mit den Dimensionen der Molecüle zusammenhängen.

Die Antwort, welche man hierauf a priori geben möchte, hängt von der Vorstellung ab, die man sich über Kräfte im Allgemeinen und über die Cohäsion im Besonderen gebildet hat. Betrachtet man die Sache von dem sogenannten Newton'schen Standpunkt und nimmt auch für moleculare Kräfte eine Wirkung in die Ferne an, so könnte man wohl für alle Körper denselben Werth von diesem Radius annehmen. Lässt man aber allein dann eine Kundgebung molecularer Kräfte zu, wenn die Molecüle sich berühren, so muss man demselben verschiedene Werthe zuerkennen, und ihn gleichviel Molecülschichten umfassen lassen.

Schon früher (p. 115) bin ich zu dem Schluss gelangt, dass das Verhältniss der Capillaritätsconstante zu dem molecularen Druck (welche Grösse mit dem Radius der Attractionssphäre unmittelbar zusammenhängt) dem Durchmesser der Molecüle gleich ist, sodass man somit, anstatt auf gleichviel Schichten, auf einen gleich grossen Theil einer Schicht schliessen muss. Es ist nämlich in übereinstimmenden Zuständen verschiedener Körper der Abstand der verschiedenen Schichten den Dimensionen der Molecüle proportional.

Mit anderen Worten: Ist der Radius der Attraction bei allen Körpern gleich gross, so muss die Capillaritätsconstante für die verschiedenen Körper dem kritischen Druck proportional sein. Ist dagegen der Radius den linearen Dimensionen der Molecüle proportional, so kommt man zu der folgenden Relation:

$$\left(\frac{H_1}{H_2}\right)^3 = \frac{p_1^2\, T_1}{p_2^2\, T_2}\,. \tag{2}$$

Hier bedeutet p und T den kritischen Druck und die kritische Temperatur eines Körpers, und H ist die Capillaritätsconstante. Natürlich kann hier nur die Rede sein von übereinstimmenden Zuständen, und streng genommen, darf

oberhalb der Flüssigkeit nur der Dampf desselben Körpers vorhänden sein.

Setzt man die Capillaritätsconstante des Aethers = 1, so giebt die Gleichung (2) die Werthe der Constanten für die Körper der folgenden Tabelle unter I; II enthält die beobachteten Werthe, III die Verhältnisse der kritischen Drucke.

	I	II	III
Aether	1	1	1
Alkohol	1,46	1,3	1,7
Schwefelkohlenstoff . . .	1,69	1,8	2,05
Wasser	4,3	4,2	7,5
Essigsäureäthyläther . .	1,39	1,42	1,56
Aceton	1,3	1,4	1,42
Chloroform	1,37	1,49	1,48

Das Resultat bei Wasser scheint für Formel (2) zu sprechen. Bei den anderen Körpern bleibt es noch unentschieden, welche von den beiden Hypothesen für die Grösse des Radius der Attractionssphäre am Besten den Werthen der Capillaritätsconstante entspricht. Für die Werthe unter II mag noch bemerkt werden, dass dieselben eigentlich nur für gewöhnliche Temperatur gelten, und dass ihnen auch eine gewisse Unsicherheit anhaftet, da die verschiedenen Beobachtungen keine übereinstimmenden Resultate zeigen. Ich selbst habe die Werthe für Essigsäuremethyläther und Chloroform, sogenannten Chloralchloroform, mit Präparaten bestimmt, die ich für rein halten durfte. Zu dem Ende nahm ich zwei Capillarröhren, in denen die drei Flüssigkeiten, Aether, Chloroform und Essigsäuremethyläther, bis zu einer bestimmten Marke stiegen. So brauchte der Radius der Röhren ebenso wie die grössere oder geringere Abweichung vom genau kreisförmigen Querschnitt nicht besonders berücksichtigt zu werden. Das Verhältniss der Producte aus Steighöhe in Dichte gab das Verhältniss der Capillaritätsconstanten. In der einen Röhre betragen die Steighöhen

bei	Aether	20 mm
„	Essigsäuremethyläther .	22 „
„	Chloroform	14,5 „

In der zweiten:

bei	Aether	14 mm
„	Essigsäuremethyläther .	15,4 „
„	Chloroform	10,1 „

Schliesslich noch eine Bemerkung über die kritische Temperatur von Aldehyd. Aus der Vergleichung des Ausdehnungscoëfficienten dieses Körpers mit dem von Aether und Chloräthyl kann man schliessen, dass die kritische Temperatur des Aldehyds zwischen denjenigen der beiden anderen Körper liegt. Der Ausdehnungscoëfficient beträgt nämlich bei 0°

für	Aether	0,001 513
„	Aldehyd	0,001 546
„	Chloräthyl	0,001 575.

Aether hat die kritische Temperatur 190° und Chloräthyl 182°. Zwei verschiedene Beobachtungen gaben nun für Aldehyd 182° und 181°. Es wurde die Flüssigkeit in dickwandige Glasröhren so luftfrei wie möglich eingeführt und dieselbe dann erwärmt. Die zweite Röhre enthielt noch eine bestimmte Menge Luft, die beim Zuschmelzen hineingekommen zu sein schien. Man kann diesen Körper nicht lange zu so hoher Temperatur erwärmt halten, da er sich vollständig verändert. Zum Schluss war der anfänglich ganz farblose Aldehyd in einen bräunlichen Körper verwandelt, der wieder auf 182° erhitzt, keine Anzeichen des kritischen Zustandes merken liess.

Schlusswort.

Bei Bearbeitung dieser zweiten Auflage der „Continuität etc.“, die nun als erster Theil bezeichnet ist, weil ein zweiter Theil folgen wird, worin die Theorie der Mischungen von zwei Stoffen und die Theorie der Capillarerscheinungen aufgenommen werden, wurde ich wiederholt vor die Frage gestellt, inwiefern es nothwendig sei, spätere Untersuchungen auch von Anderen aufzunehmen, um auf diese Weise eine Idee vom augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse der Zustandsgleichung eines einzelnen Stoffes zu geben. Und besonders bot sich die Frage dar für das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, das nur bis zu dem Punkt behandelt wird, zu dem ich im Augenblick

des Erscheinens der ersten deutschen Auflage angelangt war. Ich habe jedoch erwogen, dass dies Buch kein „Lehrbuch“ sein soll, sondern nur eine gedrängte Uebersicht meiner eigenen Untersuchungen. Ueber das Gesetz der übereinstimmenden Zustände ist aber durch andere Forscher Vieles ans Licht gebracht worden, was ich nur ungerne stillschweigend übergehe. Ich erinnere an Kamerlingh Onnes' „Allgemeine Theorie der Flüssigkeiten“ (Algemeene theorie der vloeistoffen)“, an die Untersuchungen von Ph. A. Guye, Matthias, Amagat und Raveau, an das umfassende experimentelle Material, das die Untersuchungen von Sidney Young ergeben haben. Vor Allem ersah man aus diesen Untersuchungen, dass die Stoffe, von denen bekannt ist, dass ihre Molecüle der Association oder Dissociation fähig sind, diesem Gesetz nicht unterworfen sind. Dies war ja auch vorauszusehen und ich habe wiederholt gezeigt, dass meine ganze Theorie zur Voraussetzung hat, dass die Molecüle unverändert bleiben. Aber des Ferneren ergab sich aus Young's Untersuchung, dass es auch Stoffe giebt, die bei Untersuchung der Dampfdichte keine merkbare Association zeigen, und die dennoch unter das Gesetz der übereinstimmenden Zustände nicht zu bringen sind. Dies führte zur Annahme, dass es auch associirende Stoffe giebt, die diese Eigenschaft der Association nur bei grösseren Dichtigkeiten in merklichem Maasse besitzen. Im Falle der Association von Molecülen sind zwei neue Constanten, die sonst in der Zustandsgleichung nicht vorkommen, einzuführen und zwar der Energieverlust und der Entropieverlust bei Vereinigung zu Doppelmolekülen. Und da a priori kein Zusammenhang anzugeben ist für die Abhängigkeit dieser zwei Constanten untereinander oder für die Art, wie diese Constanten mit den Grössen a und b, falls der Stoff nicht associirte, zusammenhängen sollten, so kann ein sehr verschiedenes Verhalten erwartet werden.

Aber selbst bei nicht-associirenden Stoffen giebt es Anzeichen, die uns vermuthen lassen, dass, obschon ihr Verhalten in den Hauptzügen durch das Gesetz der übereinstimmenden Zustände regirt wird, sie doch in kleineren Zügen einen individuellen Charakter aufweisen. Für die Berechnung des Kernvolumens (die Grösse b) und für die Art, wie das

Kernvolumen vom Volumen abhängt, setzt die Theorie voraus, dass die Molecüle eine Kugelform besitzen. Bei zusammengesetzten Molecülen ist dies so unwahrscheinlich, dass wir fast mit Sicherheit das Gegentheil davon annehmen können. Käme nun der Einfluss der Molecüldimensionen nur als eine wirkliche Constante in der Gleichung vor, so dürfte solches zu keiner Abweichung vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände führen. Dann aber war das Vielfache, das b vom wirklichen Volumen der Molecüle ist, nicht die Zahl 4, sondern irgendeine andere Zahl. Da nun aber b eine Function von v in dieser Gestalt ist:

$$b_v = b\left\{1 - \alpha\frac{b}{v} + \beta\left(\frac{b}{v}\right)^2 \text{ etc.}\right\}$$

und der Zahlenwerth α, β etc. von der Gestalt der Molecüle abhängen wird, so bleiben in der reducirten Gleichung diese Grössen α, β etc. bestehen und werden, sobald sie bei zwei Stoffen verschieden sein sollten, auch eine veränderte reducirte Gleichung und Abweichungen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände bewirken.

Ich habe behufs Untersuchung, ob der Einfluss gross sein kann, die vereinfachte Form von b_v der Berechnung unterzogen, und zwar:

$$b_v = \frac{b}{1 + k\frac{b}{v}}$$

und demnach für die Zustandsgleichung angenommen:

$$p = \frac{R\tau}{v - \frac{b}{1 + k\frac{b}{v}}} - \frac{a}{v^2}$$

oder:

$$p = \frac{R\tau\left(1 + k\frac{b}{v}\right)}{v - (1 - k)b} - \frac{a}{v^2}.$$

Diese Form von b_v hat die Eigenschaft, dass sie bei unendlichem Volumen den Werth b zurückgiebt, dass sie bei kleiner werdendem Volumen ein kleineres Kernvolumen liefert, dass sie zum Grenzvolumen $v = (1 - k)b$ führt, und dass die Gleichung in v wieder dritten Grades wird, und also auf einfache Weise die kritischen Umstände finden lässt.

Nehmen wir $k = \frac{17}{32}$ an, so war das erste Approximationsglied von b_v gleich demjenigen, das ich unter Annahme der Kugelform berechnete. Dann ist das Grenzvolumen gleich $\frac{15}{32} b$. Dass das Grenzvolumen für bewegende Molecüle gleich dem allerkleinsten Volumen, in das wir stillstehende Molecüle fügen könnten, gefunden werden sollte, erscheint mir nicht a priori so deutlich, um dies in den Vordergrund stellen zu dürfen. Bei oben angenommener Form von b_v findet man zur Berechnung des kritischen Volumens eine Gleichung dritten Grades, die eine negative Wurzel und eine positive besitzt, die kleiner als das Grenzvolumen ist. Die dritte Wurzel, die einzige, die von Bedeutung ist, hängt vom Werth des k ab. Setzt man für k gleich 0, so ist diese dritte Wurzel gleich $3b$, doch sobald k einen Werth zwischen 0 und 1 hat, findet man ein kritisches Volumen, das kleiner als $3b$ ist. Für die kritische Temperatur findet man wieder eine gewisse Anzahl Male $\frac{a}{bR}$, doch weicht diese Anzahl von $\frac{8}{27}$ ab, desgleichen für den kritischen Druck eine Anzahl Male $\frac{a}{b^2}$, das von $\frac{1}{27}$ abweicht.

Die Constanten, die in der reducirten Gleichung vorkommen, sind nun auch verschieden, und hängen von k ab, und eine kleine Aenderung im Werthe von k giebt bei kleinem Volumen eine enorm grosse Aenderung im Laufe des Isothermen, etwas, was ja in der Nähe des Grenzvolumens erklärlich ist.

Das Vorhergehende betrifft die Frage, inwieweit die Grösse b bei allen Stoffen auf gleichartige Weise vom Volumen abhängt. Die gleiche Frage kann auch betreffs Grösse a gestellt werden. In der Zustandsgleichung ist die Molecularanziehung auf den Oberflächendruck zurückgebracht, es wird also angenommen, dass auf einem Molecül, das nicht dicht an der Oberfläche liegt, alle anziehenden Kräfte stets einander aufheben. Bei einer völlig regelmässigen Vertheilung wird man dies wohl annehmen können. Bei einer Vertheilung jedoch, die in jedem Augenblick als ganz regellos angesehen werden muss, sind wohl im Innern Abweichungen zu erwarten. Geschähe diese Abweichung bei verschiedenen Sorten und Formen der Molecüle wieder auf dieselbe Weise, dann

behielt das Gesetz der übereinstimmenden Zustände seine Geltung. Hängt diese Abweichung wieder von der Art und dem Maasse der Zusammensetzung der Molecüle ab, dann zeigt der Stoff wieder einen individuellen Charakter. Alles jedoch, was mit der Anziehung zusammenhängt, ist für uns ganz im Dunkeln, und wird wahrscheinlich nicht eher deutlich werden, bis es gelingt, die Ursache dieser scheinbaren Anziehung zu finden. Die Annahme einer solchen Anziehung ist doch wieder eine Hypothese von einer Fernwirkung, und solch eine Wirkung in den Vordergrund zu stellen, kann schwerlich eine Erklärung genannt werden.

Doch wie viele ungelöste Fragen auch bleiben, wie viel Unbefriedigendes auch, nicht zum Wenigsten für mich, in dieser Theorie der Continuität der Gasflüssigkeits-Zustände noch enthalten ist, so schaue ich doch mit Dankbarkeit auf das Wohlwollen zurück, mit dem sie von den deutschen Naturforschern und Chemikern aufgenommen worden ist.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Vorlesungen
über
GASTHEORIE
von
Dr. Ludwig Boltzmann
Professor der theoretischen Physik an der Universität Wien.

II. Theil:
Theorie van der Waals'; Gase mit zusammengesetzten Molekülen; Gasdissociation; Schlussbemerkungen.

X, 266 Seiten. 1899. Preis M. 7.—, geb. M. 8.—.

Vorwort.

Als der erste Theil der Gastheorie gedruckt wurde, hatte ich bereits ein Manuscript für den vorliegenden zweiten und letzten Theil fast vollständig fertig, in welchem die schwierigeren Partien derselben nicht behandelt wurden. Gerade in dieser Zeit aber mehrten sich die Angriffe gegen die Gastheorie. Ich habe nun die Ueberzeugung, dass diese Angriffe lediglich auf Missverständnissen beruhen, und dass die Rolle der Gastheorie in der Wissenschaft noch lange nicht ausgespielt ist. Die Fülle mit der Erfahrung übereinstimmender Resultate, welche van der Waals aus ihr rein deductiv ableitete, werde ich in diesem Buche anschaulich zu machen suchen. Auch in neuester Zeit hat dieselbe wieder Fingerzeige gegeben, welche man in keiner anderen Weise hätte erhalten können. Aus der Theorie des Verhältnisses der specifischen Wärmen erschloss Ramsay das Atomgewicht des Argons und damit dessen Stelle im Systeme der chemischen Elemente, von welcher er nachher durch Entdeckung des Neons nachwies, dass sie in der That die richtige war. Ebenso folgerte Smoluchowski aus der kinetischen Theorie der Wärmeleitung die Existenz und Grösse des Temperatursprunges bei der Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen.

Es wäre daher meines Erachtens ein Schaden für die Wissenschaft, wenn die Gastheorie durch die augenblicklich herrschende ihr feindselige Stimmung zeitweilig in Vergessenheit geriethe, wie z. B. einst die Undulationstheorie durch die Autorität Newton's.

Wie ohnmächtig der Einzelne gegen Zeitströmungen bleibt, ist mir bewusst. Um aber doch, was in meinen Kräften steht dazu beizutragen, dass, wenn man wieder zur Gastheorie zurückgreift, nicht allzuviel noch einmal entdeckt werden muss, nahm ich in das vorliegende Buch nun auch die schwierigsten, dem Missverständnisse am meisten ausgesetzten Theile der Gastheorie auf und versuchte davon wenigstens in den Grundlinien eine möglichst leicht verständliche Darstellung zu geben. Freilich muss ich um Entschuldigung bitten, wenn dadurch einige Capitel etwas weitschweifig wurden, da eine einigermaassen präcise Darstellung dieser Theorien ohne einen entsprechenden Formelapparat wohl nicht möglich ist.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

H. von Helmholtz'
Vorlesungen
über
THEORETISCHE PHYSIK

herausgegeben von

Arthur König, Otto Krigar-Menzel, Franz Richarz, Carl Runge.

In sechs Bänden.

Mit allseitiger Freude wird es begrüsst werden, dass die Vorlesungen des grossen Gelehrten nun doch noch gedruckt erscheinen werden. Sie sind hochbedeutend, da in ihnen Forschungsresultate niedergelegt sind, die H. anderweitig noch nicht veröffentlicht hatte. Die Vorlesungen zerfallen in folgende Unterabtheilungen:

Band I Abtheilung 1: **Die allgemeinen Grundlagen der physikalischen Wissenschaften,** herausgegeben von Arthur König. (Erscheint im Jahre 1899.)

Band I Abtheilung 2: **Dynamik discreter Massenpunkte,** herausgegeben von Otto Krigar-Menzel. X, 300 Seiten mit 21 Fig. 1898.
M. 15.—, geb. M. 16.50.

Band II: **Dynamik continuirlich verbreiteter Massen,** herausgegeben von Otto Krigar-Menzel. (In Vorbereitung.)

Band III: **Mathematische Principien der Akustik,** herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. X, 256 Seiten mit 21 Fig. 1898.
M. 12.—, geb. M. 13.50.

Band IV: **Elektrodynamik und Theorie des Magnetismus,** herausgegeben von Otto Krigar-Menzel. (In Vorbereitung.)

Band V: **Elektromagnetische Theorie des Lichtes,** herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. XII, 370 Seiten mit 54 Fig. 1897.
M. 14.—, geb. M. 15.50.

Band VI: **Theorie der Wärme,** herausgegeben von Franz Richarz. (In Vorbereitung.)

Stimmen der Presse:

Elektrot. Zeitschr.: . . . Wir begnügen uns damit, der Genugthuung Ausdruck zu geben, dass H.'s werthvolle Vorlesungen in dieser Weise erhalten bleiben, und wünschen dem Unternehmen guten Fortgang und guten Erfolg.

Zeitschr. f. phys. u. chem. Unter.: . . . Der Leser dieses Werkes wird, selbst wenn er mit dem Gegenstand desselben vollkommen vertraut ist, eine Fülle von Anregungen und neuen Gesichtspunkten finden. War es ja doch ein charakteristisches Merkmal der Helmholtzischen Arbeitsmethode, sich stets alles auf seine eigne Weise zurechtzulegen, auf eignen Wegen zu wandeln. . . . Die Ausgabe ist nach einem Stenogramm ausgearbeitet. Es ist ein dankenswerther Zug der Pietät, dass die Herausgeber den ursprünglichen Text so viel wie irgend möglich geschont haben. Wer das Glück genossen hat, in späteren Jahren den Meister zu hören oder sich im Gespräch wissenschaftlichen Rath zu holen, wird bei dem Lesen ganzer Seiten des Buches, bei den zahlreichen specifisch Helmholtzischen Wendungen und Ausdrücken in die Illusion versetzt werden, den intellectual giant, wie ihn Maxwell einmal genannt hat, noch einmal zu hören.

Taf. I

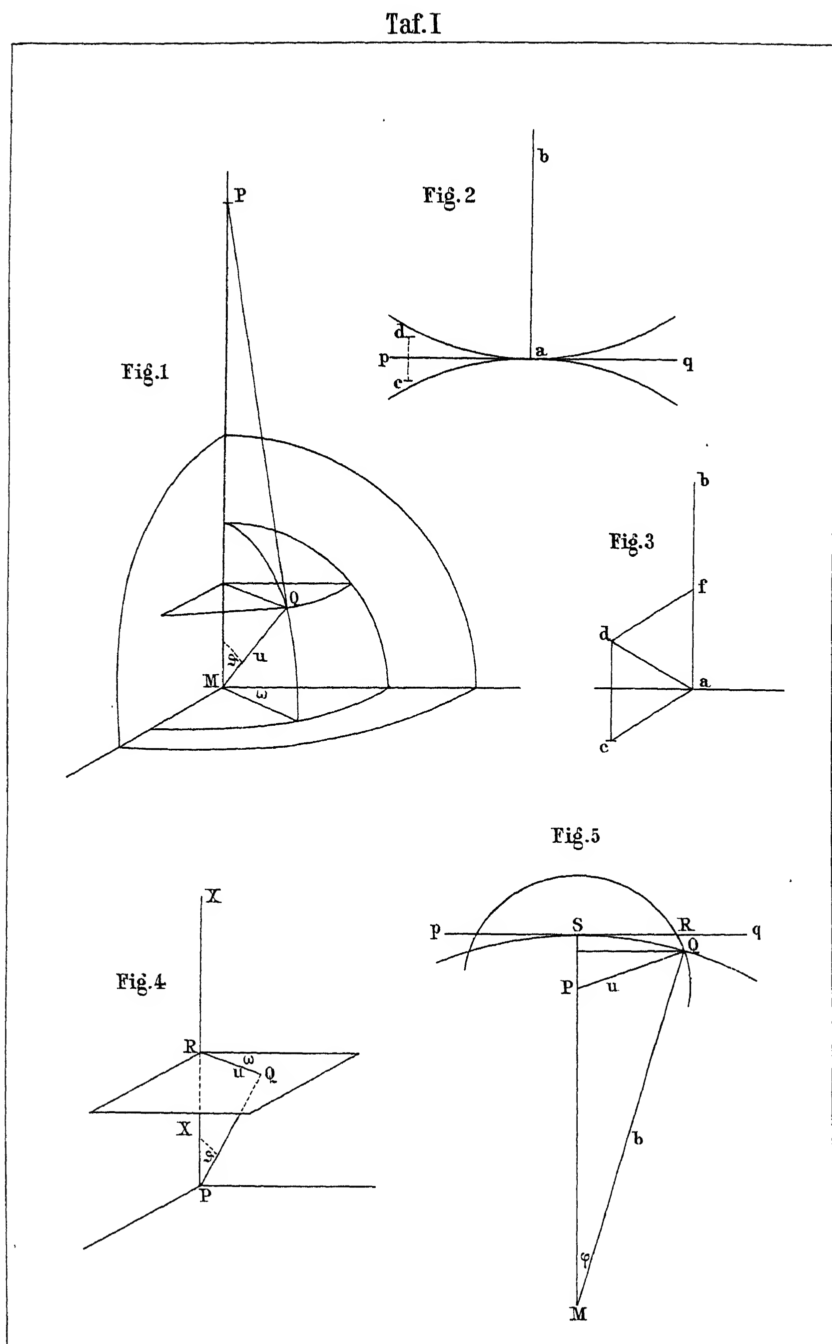
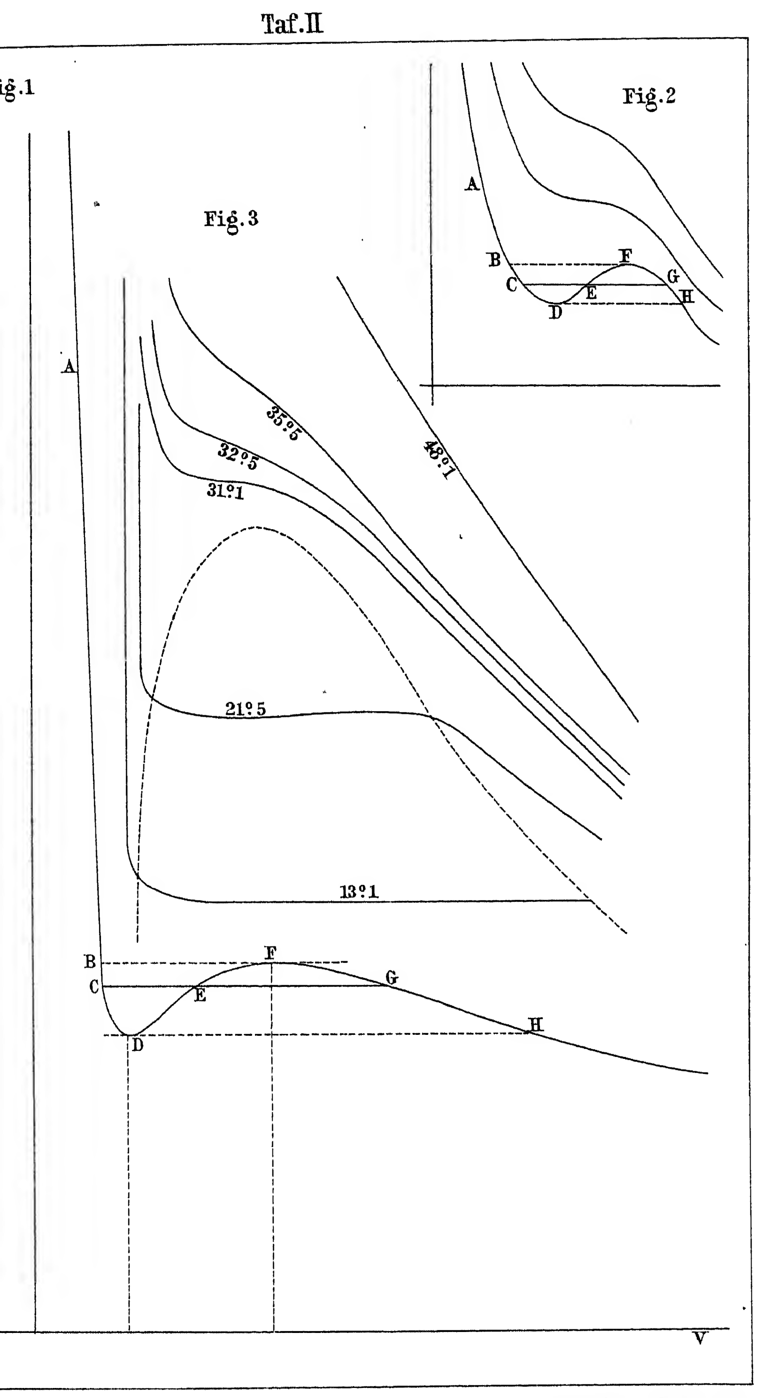


Fig. 1
P
Q
u
φ
M
ω
Fig. 2
b
d
p
a
q
c
Fig. 3
b
f
d
a
c
Fig. 4
X
R
ω
u
Q
X
φ
P
Fig. 5
p
S
R
q
Q
P
u
b
φ
M

Taf. II



Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig

DIE CONTINUITÄT

DES

ASFÖRMIGEN UND FLÜSSIGEN ZUSTANDES

VON

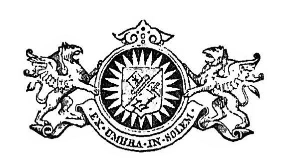
PROF. DR. J. D. VAN DER WAALS.

---

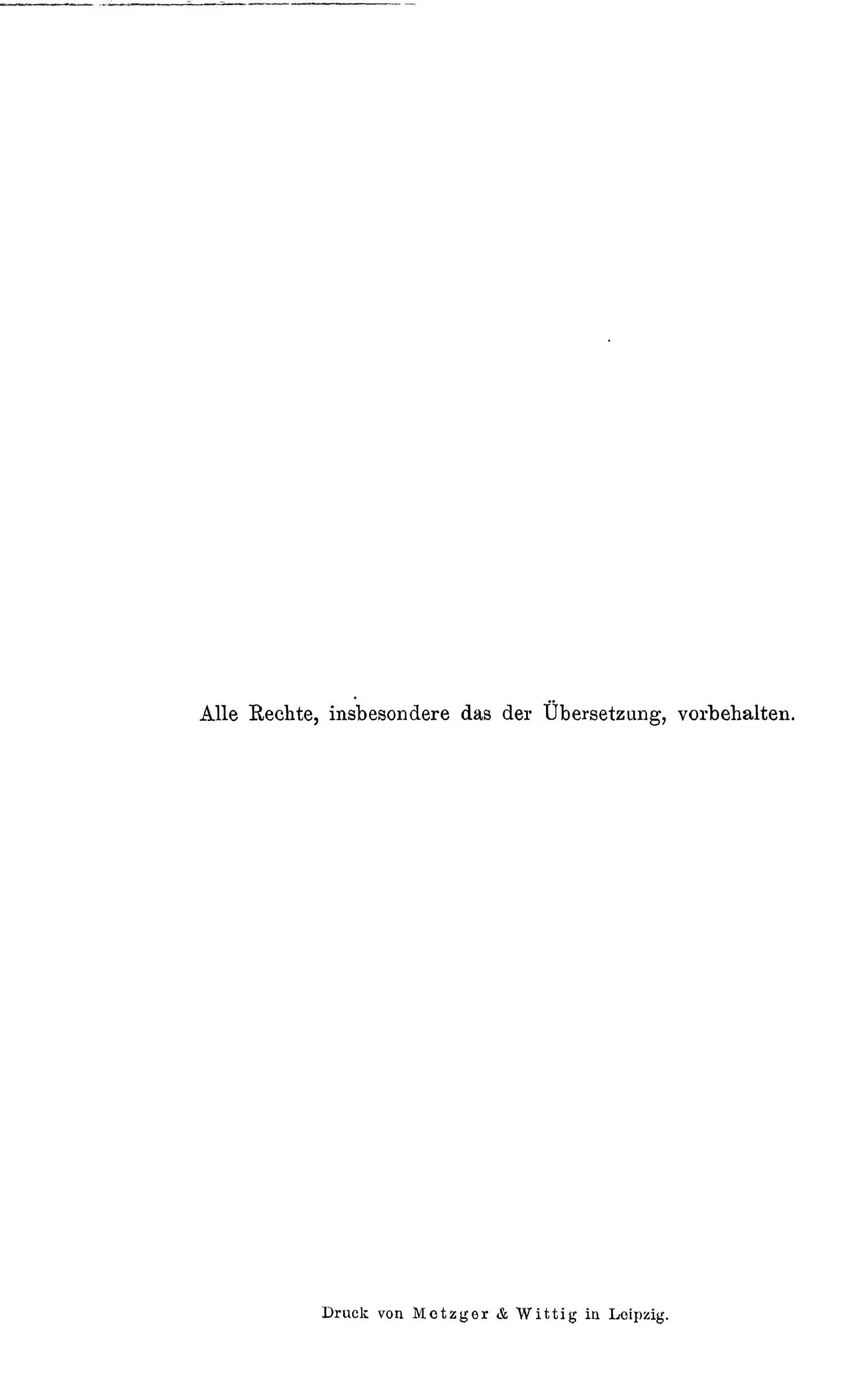
2. THEIL.

BINÄRE GEMISCHE.

MIT 23 FIGUREN IM TEXT.



LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1900.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Nachschrift.

Diese Untersuchungen über binäre Gemenge — dieses wird sich aus dem Inhalt ergeben — sind weder theoretisch, noch experimentell zu einem Abschluss gekommen.

Während der Monate, in denen das Manuscript eines Uebersetzers harrte, hat denn auch Vieles hinzugefügt, und selbstverständlich auch Vieles modificirt werden müssen. Dadurch wurde die Aufgabe des Uebersetzers gewiss sehr erschwert. Herrn J. J. van Laar, Privatdocent an der Universität Amsterdam, welcher diese Uebersetzung mit Liebe und Gewissenhaftigkeit zu Ende geführt hat, bin ich denn auch zu doppeltem Danke verpflichtet.

Juli 1900.

v. d. W.

Inhaltsübersicht.

An Prof. Dr. H. Kamerlingh Onnes.

In diesem zweiten Theil der „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes", in welchem die Theorie eines Gemisches zweier Stoffe ausgearbeitet wird, habe ich oft Anlass gefunden, die Arbeit Ihrer und meiner Schüler zu erörtern.

Jedem, welcher genau weiss, in wie hohem Maasse die Arbeit Ihrer Schüler auch Ihre Arbeit ist, wäre die Erwähnung Ihres Namens für die Anerkennung des Antheils, welcher Ihnen in den von dieser Theorie veranlassten Untersuchungen gebührt, nicht nothwendig.

Aber das ist vielleicht nicht allgemein bekannt. Und darum erachte ich es als eine Pflicht der Rechtfertigkeit, und zugleich die Befriedigung eines Dranges der freundschaftlichen Gefühle, welche mich mit Ihnen verbinden, mit dieser Widmung auszusprechen, dass die glückliche Zusammenwirkung zwischen Theorie und Experiment, von der die nachfolgenden Seiten ein Zeugniss sind, in erster und vorzüglichster Stelle Ihnen zu verdanken ist.

Schon die Publication der kurzen Skizze der „Théorie Moléculaire" in 1889 ist Ihrem Andrange zufolge geschehen. Und bis auf heute stellen Sie die reichen Gaben Ihres Talentes ungeschwächt Untersuchungen zur Verfügung, von welchen die Resultate auch der Theorie zu Gute kommen.

Juli 1900

J. D. van der Waals.

Erstes Kapitel.

Moleculartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht.

In der Sitzung vom 23. Februar 1889 habe ich der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam eine Moleculartheorie eines Gemenges zweier Stoffe mitgetheilt und dabei einige Ergebnisse dargelegt, zu welchen sie mich geführt hatte. Da sie ein sehr weites Feld umfasst und meine Untersuchungen über einige besondere Punkte noch nicht beendigt sind, so kann noch einige Zeit vergehen, bevor ich in der Lage sein werde, den Gegenstand in vollständiger Weise zu behandeln. Auf das Ansuchen der Redaktion des Archives Néerlandaises beabsichtige ich, hier die Grundlinien der Theorie zu ziehen und einige Folgerungen aus derselben zu entwickeln.

Um den Zustand eines einheitlichen Stoffes vollständig zu bestimmen, verlangt die Moleculartheorie die Kenntniss folgender Grössen:

1. Des Druckes, welchen eine gegebene Menge des Stoffes bei gegebenem Volum und gegebener Temperatur auf die Gefässwände ausübt, wenn sich der Stoff in homogener Phase darin befindet.

2. Der Phasen, welche koexistiren können, sowie der Bedingungen, welche den stabilen oder labilen Zustand der homogenen Phasen bestimmen, und welche sich denen für die Koexistenz verschiedener Phasen anschliessen.

Die erste dieser Grössen wird mit Hilfe von Betrachtungen erhalten, welche auf die Eigenschaften der Molekeln, nämlich ihre Bewegung, Dimensionen und wechselseitige Anziehung zurückgehen. Die in zweiter Stelle genannten Grössen werden im Gegensatz dazu aus Betrachtungen der mechanischen Wärme-

theorie abgeleitet. Man hat zwar auch aus der kinetischen Theorie die Bedingung ableiten können, welche bei der Koexistenz des flüssigen und gasförmigen Zustandes eines Stoffes erfüllt sein muss, aber diese Ableitung zeigt nicht den Charakter der Evidenz und Allgemeinheit, welcher der thermodynamischen Betrachtung zukommt.

Die Moleculartheorie einer Mischung zweier Flüssigkeiten verlangt gleichfalls die Kenntniss des Druckes in jeder homogenen Phase, bei irgend einer Temperatur, und für jedes gegebene Verhältniss beider Stoffe. Aber hier ist noch mehr als bei einem einfachen Körper nöthig, zwischen den stabilen und labilen Phasen unterscheiden zu können, und diejenigen zu bestimmen, welche zu gleicher Zeit in demselben Raume bestehen können.

Die erste dieser Beziehungen wird sich wiederum aus den Moleculareigenschaften, der Bewegung, den Dimensionen und der Anziehung, ableiten lassen. Bei derselben hat man indessen diesmal nicht nur die gegenseitige Anziehung der Molekeln desselben Stoffes, sondern auch die der Molekeln der verschiedenen Stoffe in Betracht zu ziehen. Die zweite Beziehung wird wiederum der mechanischen Wärmetheorie zu entnehmen sein.

§ 1. Beziehungen zwischen p, v, T und x. Nehmen wir für einen einheitlichen Körper die Formel an:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \tag{1}$$ [1]

so können wir auf eine ähnliche Beziehung für ein binäres Gemenge von unveränderlicher Zusammensetzung schliessen. Nur die Constanten a und b, deren erste von der Anziehung, und deren zweite von der Ausdehnung der Molekeln herrührt, müssen durch andere, a_x und b_x, ersetzt werden, welche nach den Eigenschaften der gemengten Stoffe und nach dem Verhältniss, in welchem sie gemengt sind, veränderlich sein werden.

Es seien M_1 und M_2 zwei Zahlen, welche den Moleculargewichten beider Stoffe proportional sind. Bezeichnet man mit $M_1(1-x)$ und $M_2 x$ die Mengen derselben in Kilogrammen, welche das Gemenge bilden, was darauf hinauskommt, dass

[1]) Siehe Theil 1.

für jeden Wert von x die Zahl der Molekeln, welche das Gemenge bilden, dieselbe bleibt, so ergiebt sich:

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2 x^2.$$

In dieser Formel ist a_1 die moleculare Anziehungsconstante des ersten, a_2 die des zweiten Stoffes, $a_{1 \cdot 2}$ die der gegenseitigen Anziehung beider Stoffe. Die Constanten a_1 und a_2 haben für die Stoffe, auf welche sie sich beziehen, dieselbe Bedeutung, wie die Constanten a der Formel (1), welche ich für die Theorie der einfachen Stoffe angegeben habe.

Für b_x könnte man einfach setzen:

$$b_x = b_1 (1 - x) + b_2 x,$$

wo b_1 und b_2 die respectiven Werte von b (Formel 1) der beiden Stoffe sind. Indessen führt die Theorie auf einen verwickelteren Ausdruck von b_x und erfordert auch hier die Einführung einer neuen Constanten $b_{1 \cdot 2}$.[1])

Nimmt man den Werth an, welchen Herr Lorentz gegeben hat, und welcher einfacher ist, als der von mir selbst gefundene, nämlich

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + b_2 x^2,$$

so wird die Formel (1) für ein Gemenge zweier Stoffe:

$$\left[p + p_0 \frac{M_1^2 v_{1 \cdot 0}^2}{v^2} \left[a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2 x^2\right]\right] \times$$
$$\times \left[v - M_1 v_{1 \cdot 0} \left(b_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + b_2 x^2\right)\right] =$$
$$= \left[M_1 R_1 (1 - x) + M_2 R_2 x\right] (1 + \alpha t).$$

In dieser Formel ist mit $v_{1 \cdot 0}$ das Volum eines Kilogramms des ersten Stoffes unter dem Druck p_0 und bei der Temperatur 0^0 C. bezeichnet. Setzt man $p_0 = 1$ und nimmt man als Druckeinheit die Atmosphäre, setzt man weiter das Produkt $M_1 v_{1 \cdot 0}$ der Volumeinheit gleich und ersetzt die beiden gleichen Produkte $M_1 R_1$ und $M_2 R_2$ durch $\frac{MR}{\alpha}$ so kann man schreiben:

$$p = \frac{M R T}{v - \left[b_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + b_2 x^2\right]} -$$
$$- \frac{a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2 x^2}{v^2}.$$

§ 2. **Regeln für die Koexistenz verschiedener Phasen.** Bei einem einheitlichen Stoffe gestattet die Funktion

[1]) Vgl. H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12**, p. 134. 1881.

$p = f(v, T)$ unmittelbar zu erkennen, ob eine gegebene Phase stabil oder labil ist, und ob zwei Phasen koexistiren können. Denn eine Phase ist stabil, wenn $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ negativ ist, und umgekehrt; andererseits ist die Bedingung der Koexistenz zweier Phasen durch die bekannte Regel gegeben, welche die Art angiebt, in welcher die der Volumaxe parallele Gerade die Isotherme schneiden muss, um den Druck und die Volume zu bezeichnen, bei welchen der flüssige und gasförmige Antheil gleichzeitig vorhanden sein können. Doch können diese Regeln nicht auf Gemenge angewendet werden. Man kann hier die Frage auf eine andere Weise lösen, indem man sich des thermodynamischen Potentials bedient. Bezeichnet man dies mit μ, so hat man

$$d\mu = v\,dp - \eta\,dt,$$

wo η die Entropie ist. Wird die Temperatur als konstant angenommen, so lässt sich die Beziehung zwischen μ und p leicht durch eine graphische Construktion darstellen. Der allgemeine Gang der Curve ist, wenigstens für Temperaturen unterhalb der kritischen, in der Fig. 1 angegeben.

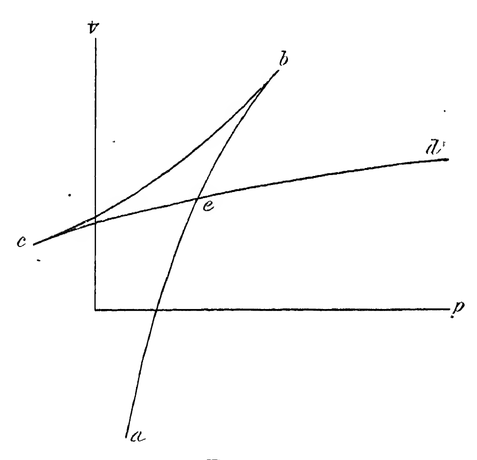


Fig. 1.

Der Zweig $a\,b$ stellt die gasförmigen Phasen dar. Er endet in einem Umkehrpunkt b, der dem Punkt entspricht, wo die Isotherme ein Maximum des Druckes hat. Von diesem Punkt ab nimmt der Druck längs der Isotherme bis zu einem Minimum ab, und die Phase, welche demselben entspricht, ist in der Curve $\mu = f(p)$ durch den zweiten Umkehrpunkt c gegeben. Die zwischen b und c gelegenen Punkte stellen labile Zustände dar; auf denselben ist

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

positiv, d. h. zwischen b und c ist die Curve oberhalb der Tangente belegen. Der Theil cd stellt die flüssigen Zustände dar. Bei dem Doppelpunkt e entsprechen zwei gleiche Werthe von μ einem gleichen Werth von p, und dieser Punkt bezeichnet somit die koexistirenden Phasen.

In dem Maasse, als die Temperatur sich erhöht, nähern sich die Umkehrpunkte; bei der kritischen Temperatur fallen sie zusammen.

Bei dieser und bei höheren Temperaturen hat die Curve eine stetige Krümmung.

Diese Construktion kann auf den Fall zweier gemengter Stoffe ausgedehnt werden. Indessen kann man sie auch auf eine andere Weise behandeln, welche ich vorziehen zu müssen glaube. Die Funktion

$$\psi = \varepsilon - T\eta,$$

d. h. die freie Energie, besitzt die Eigenschaft, dass sie bei constanter Temperatur, und als veränderlich mit v betrachtet, durch die beiden Berührungspunkte einer Doppeltangente zwei Phasen, welche koexistiren können, bezeichnet. Da man hat

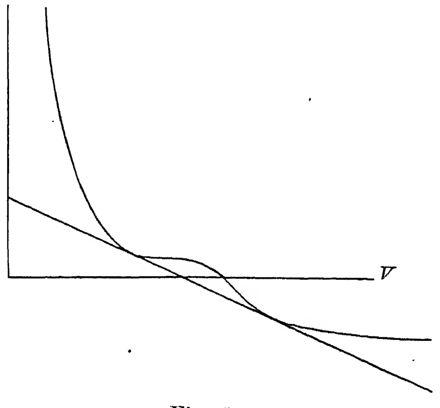


Fig. 2.

$$d\psi = -p\,dv,$$

so giebt sie für $v = \infty$ eine Asymptote parallel der Volumaxe. Sowie die Curve ihre convexe Seite gegen die Axe wendet, giebt sie stabile Phasen. Die Fig. 2 stellt annähernd den Gang der Curve dar, wenigstens für Temperaturen unterhalb der kritischen. Zwischen den Punkten, welche eine gemeinsame Tangente besitzen, liegen zwei Inflexionspunkte; der zwischen denselben enthaltene Theil der Curve stellt die labilen Phasen dar. Der zwischen dem Durchschnitt mit der Tangente und dem Anfangspunkte enthaltene Theil der ψ-Axe hat den Werth

$$\psi - v \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T,$$

und ist somit gleich dem thermodynamischen Potential. Bei der kritischen Temperatur fallen beide Inflexionspunkte zusammen, und die Curve wendet dann überall ihre Convexität nach unten.

§ 3. Da man somit bei gegebener Temperatur $d\psi = -p\,dv$ hat, so braucht man nur p als Funktion von v zu kennen, um die Curve ψ zu bestimmen. Nun wollen wir uns drei Axen vorstellen, die der v, der x und der ψ. Construirt man für alle Werthe von v und für alle von x, die zwischen 0 und 1 liegen, die Werthe von ψ, so erhält man eine Fläche, welche für ein Gemenge zweier Stoffe dieselbe Rolle spielt, wie die Curve ψ für einen einzelnen. An Stelle einer Tangente an zwei Punkten der Curve erhält man hier eine tangirende Ebene, welche zwei Berührungspunkte mit der Fläche hat. Dies wird durch eine allgemeine Regel bewiesen, welche die Bedingungen der Koexistenz angiebt, und welche ich der Akademie zu Amsterdam in der Junisitzung 1888 mitgetheilt habe, nämlich: in einem gegebenen Raume ordnet sich der Stoff in solcher Weise an, dass die gesammte freie Energie ein Minimum ist. Ist dk ein Volumelement, ϱ die Dichte und ψ' die freie Energie der Gewichtseinheit für die Phase, welche in einem Volumelement vorhanden ist, so muss das Integral $\int \varrho\,\psi'\,dk$ ein Minimum sein. Man kann sich auch des Integrals

$$\int \frac{\psi}{v}\,dk$$

bedienen, wo ψ die freie Energie einer bestimmten Menge bedeutet, welche sich in dieser Phase befindet, und v das Volum dieser Menge. In dem Falle, welcher uns beschäftigt, ist diese Menge $M_1(1-x) + M_2 x$. Um die Bedingungen zu finden, welche das Integral zu einem Minimum machen, und in Rücksicht darauf, dass erstens der vom Gemenge eingenommene Raum einen gegebenen Werth hat und zweitens

$$\int \frac{M_1(1-x)}{v}\,dk \quad \text{und} \quad \int \frac{M_2 x}{v}\,dk$$

gleichfalls unveränderlich sind, mus man setzen

$$\delta \int \frac{\psi - \mu_1 M_1(1-x) - \mu_2 M_2 x}{v}\,dk = 0,$$

wo μ_1 und μ_2 zwei Constanten sind.

Es folgt daraus, dass

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v}}{\partial v}\right)_x = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v}}{\partial x}\right)_v = 0,$$

oder

$$\frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v} = \text{const.},$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1,$$

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x - \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v^2} = 0,$$

was mit Rücksicht auf die vorige Gleichung ergiebt:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = \text{const.}$$

Diese letzte Constante muss gleich $-p$ sein.

Somit: „Die verschiedenen Phasen, welche in dem gegebenen Raume vorhanden sein können, müssen so beschaffen sein, dass die Werthe

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x, \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v \text{ und } \psi - v\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$$

gleich werden.“

Mit anderen Worten: die verschiedenen gleichzeitig möglichen Phasen, für welche die Werthe von ψ durch die Fläche ψ gegeben sind, entsprechen Punkten, welche die gleiche Berührungsebene haben. Die Richtung derselben ist gegeben durch

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = -p$$

und

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1;$$

die Entfernung ihres Durchschnittes mit der ψ-Axe vom Anfangspunkt hat den Werth $\mu_1 M_1$. Die Grössen μ_1 und μ_2 sind dieselben, welche Herr Gibbs die Potentiale der zusammensetzenden Stoffe genannt hat. Wir könnten $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$ die molecularen Potentiale nennen. Daraus, dass $\mu_1 M_1$ der von der Berührungsebene abgeschnittene Theil der ψ-Axe ist, erkennt

man leicht, dass $\mu_2 M_2$ der abgeschnittene Theil einer Parallelen zur ψ-Axe ist, für welche $x = 1$ und $v = 0$ ist.

Damit das Integral ein Minimum sei, ist erforderlich, dass $\delta^2 \int$ stets positiv sei. Diese Bedingung führt zur Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \delta v^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} \delta x \delta v + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \delta x^2 > 0,$$

welche zeigt, dass eine Phase nur existiren kann, wenn man gleichzeitig hat

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 > 0.$$

Es folgt daraus, dass für die Punkte, welche auf der Fläche ψ den möglichen Phasen entsprechen, die Fläche von unten gesehen, nach allen Richtungen convex sein muss. Es hängt von den Mengen der Stoffe, welche in einem gegebenen Raume gemischt vorhanden sind, ab, ob die Phase nothwendig homogen ist, oder ob mehrfache Phasen möglich sind. Die Zahl der koexistirenden Phasen hängt von der Zahl der Punkte ab, für welche die tangirenden Ebenen zusammenfallen können.

§ 4. Da man für einen constanten Werth von x erhält $d\psi = -p\,dv$, so wird die Gleichung der Fläche ψ:

$$\psi = -\int p\,dv + \varphi(x),$$

oder

$$\psi = -MRT \log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + \varphi(x).$$

Die Funktion $\varphi(x)$, welche mit der Zunahme der Entropie durch die Mischung der beiden Stoffe im Zusammenhange steht, kann gefunden werden, wenn man den letzten Werth von ψ mit dem vergleicht, welchen $\varepsilon - T\eta$ annimmt, wenn sich die Mischung der beiden Stoffe in einem sehr grossen Raume verbreitet hat. Ist die Dichte nämlich sehr gering, so ist $\varepsilon = C$ und

$$T\eta = M_1(1-x) R_1 T \log \frac{v}{M_1(1-x)} + M_2 x R_2 T \log \frac{v}{M_2 x},$$

indem man einen Fehler E vernachlässigt, welcher bei unendlich geringer Dichte verschwindet. Setzt man beide Werthe von ψ gleich, so folgt:

$$- MRT \log \frac{v - b_x}{v} - \frac{a_x}{v} + \varphi(x) = C + MRT[x \log x + \\ + (1-x)\log(1-x)] + MRT(1-x)\log M_1 + \\ + MRTx \log M_2 + E.$$

Für $v = \infty$ wird $E = 0$ oder

$$\varphi(x) = MRT[x \log x + (1 - x) \log(1 - x)] + C_1 + C_2 x.$$

Die Schlussfolgerungen, welche wir aus dieser Gleichung ziehen werden, bleiben dieselben, wenn wir zu $\varphi(x)$ und demgemäss auch zu ψ eine lineare Funktion von x hinzufügen. Da ψ eine Energie darstellt, so kann die Constante C_1 unbestimmt bleiben: man kann sie, ebenso wie C_2, gleich Null setzen, was die Werthe von

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}$$

nicht ändert. Nur der Werth von

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$$

könnte dadurch um eine Constante vermehrt oder vermindert werden. Somit kann der absolute Werth dieses Differentialquotienten uns nicht zu Schlüssen dienen. Andererseits werden die Gleichheit, welche der Werth dieses Koeffizienten in zwei verschiedenen Phasen annehmen kann, und die daraus fliessenden Betrachtungen nicht durch den Zusatz einer linearen Funktion von x zu $\varphi(x)$ beeinflusst werden. Wir können somit setzen:

$$\psi = -MRT \log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT[x \log x + \\ + (1 - x) \log(1 - x)].$$

§ 5. Die Form der Oberfläche, welche je nach den Werthen von a_1, b_1, a_2, b_2, $a_{1 \cdot 2}$, $b_{1 \cdot 2}$ und T sehr verschieden ausfällt, wenn die gemischten Stoffe sehr dicht sind, wird für grosse Volume fast unabhängig von diesen Constanten. Da man hat:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = -\left\{\frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}\right\},$$

so werden grosse Werthe von v, bei welchen man b_x und a_x vernachlässigen kann, für alle Punkte eines und desselben Durchschnittes senkrecht zur v-Axe gleiche Drucke ergeben. In diesen Durchschnitten ist die Richtung der Tangente durch $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ gegeben. Da nun

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \frac{MRT\frac{\partial b_x}{\partial x}}{v - b_x} - \frac{\frac{\partial a_x}{\partial x}}{v} + MRT \log \frac{x}{1-x},$$

so kann man einfach setzen

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = MRT \log \frac{x}{1-x}.$$

Für $x = 0$ hat man

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = -\infty;$$

für $x = 1$ kommt

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = +\infty.$$

Die Curve steigt also senkrecht herab, und endet mit einer senkrechten Erhebung, was übrigens für alle Schnitte stattfindet, welche senkrecht zur v-Axe liegen. Da man für grosse Volume hat

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{MRT}{x(1-x)},$$

so wird die Curve allerorten oberhalb der Tangente liegen. Der kleinste Werth der Ordination entspricht $x = \frac{1}{2}$, und die letzte Ordinate hat denselben Werth, wie die erste. Der Werth von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x$ ist positiv, ebenso wie der von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$, und da man hat $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$, so ist die ganze Fläche in dem Gebiet der grossen Volume oberhalb der Berührungsebene gelegen und stellt somit stabile Phasen dar. Ist die Temperatur niedriger als die kritische Temperatur jedes einzelnen Stoffes, so hat die Curve in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ die in Fig. 2 angegebene Gestalt, und man kann an sie eine Doppeltangente legen.

Selbst in dem Falle, dass $\frac{a_x}{b_x}$ einen kleineren Werth hat als $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$, oder mit anderen Worten, selbst in dem Falle, wo das, was ich die kritische Temperatur des constanten Gemenges nenne, unterhalb der kritischen Temperatur der einzelnen Stoffe liegt, kann man stets eine zu einer genügend niedrigen Temperatur gehörige Fläche construiren, dass in allen Schnitten senkrecht zur x-Axe sich zwei Inflexionspunkte

befinden. Die Fläche zeigt alsdann eine Vertiefung von oben nach unten, eine Falte, deren Hauptrichtung der x-Axe parallel ist. Ich werde dies Gebilde mit dem Namen der ersten Falte bezeichnen. Die Endpunkte dieser Falte (Tacnodalpunkte von Caylay) [1]) befinden sich ausserhalb des Gebietes unserer Construktion. Indessen kann es geschehen, dass einer dieser Punkte, selbst alle beide, sich innerhalb der Figur befinden. Der erste dieser Fälle tritt sicherlich ein, wenn die Temperatur, für welche die Fläche construirt ist, sich zwischen den kritischen Temperaturen der Bestandtheile befindet.

Das Vorhandensein der Einsenkung gestattet offenbar, Berührungsebenen an die Fläche zu legen, welche sie an zwei Punkten berühren. Der eine dieser Punkte ist im Gebiet der kleinen Volume (flüssige Zustände), der andere in dem grosser Volume (Gaszustände) belegen. Lassen wir auf der Fläche eine Doppelberührungsebene von $x = 0$ bis $x = 1$ abrollen, so wird jede Lage uns ein Phasenpaar angeben, welche wir als zusammengehörig betrachten können. Im Falle, dass die Fläche keine andere Falte besitzt, als die bezeichnete, giebt jedes Paar zwei Phasen an, welche thatsächlich koexistiren können.

Bezeichnen wir mit x_1 und v_1 die Werthe, welche dem flüssigen Zustand angehören, und mit x_2 und v_2 dieselben für den Gaszustand, so haben wir, indem wir

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = f(v, x), \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = F(v, x)$$

und

$$\psi - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) - v\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = \varphi(v, x)$$

setzen, zwischen den vier Werthen die nachstehenden drei Bezeichnungen

$$f(v_1, x_1) = f(v_2, x_2), \tag{1}$$

$$F(v_1, x_1) = F(v_2, x_2), \tag{2}$$

$$\varphi(v_1, x_1) = \varphi(v_2, x_2). \tag{3}$$

[1]) Diese Punkte, an welchen beim Abrollen der Berührungsebene die beiden Berührungspunkte sich vereinigen, sind von Herrn Korteweg in einer neulichen Arbeit Faltenpunkte (plooipunten) genannt worden.

Die Elimination von v_1 und v_2 liefert eine Beziehung $\zeta(x_1, x_2) = 0$, welche für eine gegebene Zusammensetzung des flüssigen Zustandes die des gasförmigen zu berechnen erlaubt. Eliminirt man v_2 und x_2, so erhält man v_1 als Funktion von x_1, und somit auch p als Funktion von x_1. Ebenso kann man p als Funktion von x_2 bestimmen.

Indessen ist es auch möglich, selbst ohne die Gleichungen aufzulösen, aus ihnen einige bemerkenswerthe Schlussfolgerungen abzuleiten. Die rollende Bewegung der Berührungsebene bedingt eine Aenderung der Werthe von p, $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ und $\mu_1 M_1$, aber es besteht zwischen diesen Aenderungen die nachstehende Beziehung:

$$v\,dp = d(\mu_1 M_1) + x\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Wenn die Berührungsebene auf der Binodalcurve der ersten Falte fortgesetzt rollt, so haben wir gleichzeitig:

$$v_1\,dp = d(\mu_1 M_1) + x_1\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

und

$$v_2\,dp = d(\mu_1 M_1) + x_2\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

und daher:

$$(v_2 - v_1)\,dp = (x_2 - x_1)\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Nun kann man, je nachdem man p als Funktion von x_1 oder x_2 ansehen will, $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ ebenso gut als von x_1 und v_1 wie von x_2 und v_2 abhängig betrachten. Man hat im Allgemeinen:

$$\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v,$$

und daher:

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial v}\,dv.$$

Substituirt man aber:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p dx + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_x dp,$$

so kann man die Gleichung erhalten:

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}\right\} dx + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p dp.$$

Man hat demgemäss:

$$\left. \begin{array}{l} \left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\} dp = (x_2 - x_1) \dfrac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}} dx_1 \\ \text{und ebenso} \\ \left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p\right\} dp = (x_2 - x_1) \dfrac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2 \partial v_2}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_2^2}} dx_2 \end{array} \right\} \text{A.}$$

Betrachten wir zunächst die letzte Gleichung. v_2, das Volum im Gaszustande, ist erheblich grösser als v_1; $\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p$ ist fast Null, und da für hohe Werthe von v die Fläche nach allen Richtungen convex ist, so ist der Factor von $(x_2 - x_1)\, d\, x_2$ im zweiten Gliede positiv. Daher haben $\frac{d\, p}{d\, x_2}$ und $x_2 - x_1$ dasselbe Zeichen, und $\frac{d\, p}{d\, x_2}$ kann nicht Null werden, ausser wenn x_2 und x_1 gleich sind. Der Druck ist alsdann ein Maximum oder ein Minimum.

Die erste der Gleichungen A führt, insofern die Fläche für Flüssigkeitsvolume nach allen Richtungen convex bleibt, zu derselben Eigenschaft von $\frac{dp}{dx_1}$. Zwar ist $\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p$ nicht Null, sein Werth ist aber von derselben Ordnung wie v_1, und kann daher im Verhältniss zu v_2 vernachlässigt werden. Indessen darf man nicht voraussetzen, dass für die auf dieser Seite der ersten Falte belegenen Punkte die Fläche überall um dieselben convex sei. Es können je nach dem Werth der verschiedenen Constanten, insbesondere von T und von $\frac{\partial^2 a_x}{\partial x^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{1 \cdot 2})$ zwei Fälle eintreten. Entweder weist die Fläche keine weitere Complication auf, oder es besteht eine zweite Falte, deren allgemeine Richtung der v-Axe parallel ist, sodass ein zur v-Axe senkrechter Durchschnitt vom Anfangspunkt zunächst senkrecht abfällt, sich bald nach oben krümmt, um von Neuem abzusteigen und nach einer zweiten Krümmung, deren Convexität nach unten gerichtet ist, gegen den Punkt $x = 1$ aufsteigt, um ihn in senkrechter Richtung zu erreichen.

Im ersten Falle kann man flüssige Phasen für alle Werthe von x zwischen 0 und 1 realisiren; die Flüssigkeiten mischen sich alsdann in allen Verhältnissen. Der Werth von $\frac{dp}{dx_1}$ kann nur Null werden für $x_2 = x_1$. Im zweiten Falle aber wird die Binodallinie der ersten Falte, welche die flüssigen Phasen angiebt, die mit den gasförmigen koexistiren, durch die beiden Zweige der Spinodallinie[1]) der zweiten Falte gehen. An den Durchschnittspunkten hat man:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2 = 0,$$

und p erhält wieder Maximal- oder Minimalwerthe. In dem Gebiete zwischen diesen beiden Punkten wird, da der Factor von $(x_2 - x_1)\, d\, x_1$ negativ ist, auch $\frac{dp}{dx_1}$ negativ sein, wenn $x_2 > x_1$, und positiv für $x_1 > x_2$. Da indessen die Phasen labil sind, so können die Gemenge, welche diesen Werthen von x_1 entsprechen, nicht hergestellt werden: die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht, oder unvollständig.

Selbst in dem Falle, wo ein senkrecht zur v-Axe geführter Durchschnitt keine Inflexionspunkte aufweist, kann dennoch die zweite Falte existiren. In der That muss der Werth von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}$ nicht nur positiv, sondern auch grösser als

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2 : \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}$$

sein, damit die flüssigen Zustände stabil sind.

Das Vorhandensein der zweiten Falte[2]) ist die Ursache, dass die Doppelberührungsebene, bevor sie das Gebiet der labilen Zustände erreicht, die Fläche noch in einem dritten Punkt berührt, und daher, wenn man die Flächen als materiell ansieht, am Weiterrollen verhindert wird. Alsdann wird sich als neue Phase eine flüssige ergeben, und es koexistiren drei Phasen, zwei flüssige und eine gasförmige. Alle flüssigen Phasen, welche zwischen den beiden ersteren enthalten sind, sind nicht oder nur schwer realisirbar. Diejenigen, welche nicht

---

[1]) Die Spinodallinie begrenzt auf der Fläche die concav-convexen Gebiete von denen, welche nach allen Richtungen concav oder convex sind.

[2]) Vgl. die Figur S. 23.

labil sind, sind nur für kleine Störungen stabil, und können daher im Allgemeinen nicht auftreten.

§ 7. Besteht die zweite Falte nicht, so ist der Verlauf der Curven $p = f_1(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ sehr einfach. Bei beiden Curven wird p der Druck des gesättigten Dampfes des ersten Stoffes für $x_1 = x_2 = 0$, dem des zweiten Stoffes für $x_1 = x_2 = 0$. Obwohl in diesem Falle $x_2 = x_1$ ist, ist doch weder $\frac{dp}{dx_1}$ noch $\frac{dp}{dx_2}$ gleich Null. Man hat nämlich für $x = 0$ und für $x = 1$ gleichzeitig:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2 = \infty,$$

da $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ das Glied $\frac{MRT}{x(1-x)}$ enthält. Die Producte

$$(x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_1(1-x_1)} \quad \text{oder} \quad (x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_2(1-x_2)}$$

haben somit einen unbestimmten Werth. Nun können die Curven $p = f_1(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ entweder beständig steigen, resp. fallen, oder sie können Maximal-, resp. Minimalwerthe haben. Niemals kann indessen der Druck die Summe der Dampfdrucke der beiden Stoffe um eine erhebliche Grösse übersteigen. Um dies zu beweisen, denken wir uns eine Berührungsebene an einem Punkt der Binodallinie der ersten Falte an der Seite, welche sich auf den Gaszustand bezieht, und berechnen die Länge der Abschnitte, welche diese Ebene von der ψ-Axe und einer Geraden, welche derselben parallel durch den Punkt $x = 1$ der x-Axe geht, abschneidet; mit anderen Worten, die Werthe von $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$. Man findet:

$$\mu_1 M_1 = -MRT \log \frac{v-b}{1-x} + MRT,$$

$$\mu_2 M_2 = -MRT \log \frac{v-b}{x} + MRT.$$

Sei p der Druck. Die Geraden in der durch p gegebenen Richtung, welche die Curve der ψ für beide Stoffe berühren, d. h. in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ gelegen sind, müssen sich vollständig oberhalb der betrachteten Ebene befinden, und somit von beiden Axen Stücke abschneiden, welche grösser sind als $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$. Bezeichnen wir mit p_1 und p_2 die Dampfdrucke, so wird das von der ψ-Axe durch die Doppeltangente

in der Richtung p_1 abgeschnittene Stück gleich $MRT \log \frac{p_1}{MRT} +$ $+ MRT$ sein, und das von der parallelen Axe (für $x = 1$) durch die Tangente in der Richtung p_2 abgeschnittene Stück ist $MRT \log \frac{p_2}{MRT} + MRT$. Die Abschnitte dieser Axen durch die Geraden in der Richtung p_2 werden erhalten, indem man beachtet, dass für einen isolirten Stoff $\Delta \mu_1 M_1 = v_1 \Delta p$ ist, in welcher Gleichung v_1 ebenso gut ein Flüssigkeits-, wie ein Gasvolum darstellen kann.

Für unseren Zweck soll v_1 das Flüssigkeitsvolum des Moleculargewichts des ersten Stoffes bedeuten. Man hat demnach:

$$MRT \log \frac{p(1-x)}{MRT} < MRT \log \frac{p_1}{MRT} + v_1 (p - p_1) \qquad \text{(I)}$$

und ebenso, wenn v_2 das Flüssigkeitsvolum des Moleculargewichtes des zweiten Stoffes bezeichnet:

$$MRT \log \frac{px}{MRT} < MRT \log \frac{p_2}{MRT} + v_2 (p - p_2), \qquad \text{(II)}$$

oder

$$\log \frac{p(1-x)}{p_1} < \frac{v_1 (p - p_1)}{MRT} \quad \text{und} \quad \log \frac{px}{p_2} < \frac{v_2 (p - p_2)}{MRT} .$$

Da nun $MRT = pv$ ist, wenn v das Gasvolum bedeutet, so sind die ersten Glieder dieser Gleichungen sehr kleine Grössen, und wir haben $p(1-x) < p_1$ und $px < p_2$ oder $p < p_1 + p_2$. Die Werthe $p(1-x)$ und px werden gewöhnlich als Partialdrucke der Stoffe bezeichnet, welche das Gasgemenge bilden. Nur in dem Grenzfall, dass sich die Flüssigkeiten überhaupt nicht mischen, können die beiden Glieder der Ungleichungen (I) und (II) gleich werden. Wir haben dann $p > p_1 + p_2$, aber der Unterschied der Werthe von p und $p_1 + p_2$ wird eine sehr kleine Grösse sein. Jedenfalls kann, da in jedem Schnitt senkrecht zur v-Axe die Curve absteigend beginnt, die absolute Unmöglichkeit, zwei Stoffe zu mischen, thatsächlich nicht vorkommen.

§ 8. Wenn die zweite Falte vorhanden ist, erweist sich der Gang der Curven $p = f_1(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ als viel verwickelter. Betrachten wir zuerst die Curve $p = f_1(x_1)$. Sie enthält mindestens ein Maximum und ein Minimum, und wenn x_1 gleich x_2 werden kann, zwei Maxima und ein Minimum.

Aber keiner der entsprechenden Zustände kann realisirt werden. In einem Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd z. B. wird, vom reinen Wasser ausgehend, der Druck beim Zusatz von Schwefeldioxyd zunehmen, aber, bevor das Maximum erreicht ist, ist man zu dem Druck der drei koexistirenden Phasen gelangt. Geht man umgekehrt vom Schwefeldioxyd aus, so lässt die Vermehrung des Wassers den Druck zunächst abnehmen, aber auch hier wird der Druck der drei koexistirenden Phasen erreicht, bevor er seinen Minimalwerth erreicht hat. Im Falle der Druck zunimmt, ob man von $x_2 = 0$ oder $x_1 = 1$ ausgeht, hat man zwei Maxima. Indessen wird der Maximaldruck nicht an die Bedingung $p < p_1 + p_2$ gebunden sein. Denn wir haben bei unserer Darlegung vorausgesetzt, dass die Berührungsebene die Fläche ψ nicht schneide, und diese Bedingung ist nur für realisirbare Phasen erfüllt.

Die Curve $p = f_2(x_2)$ besteht aus drei verschiedenen Zweigen. Für Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd steigt die Kurve, vom reinen Wasser ab, zunächst, bis man den Werth x_2 erreicht, welcher dem Gaszustande der drei koexistirenden Phasen entspricht. Beschränkt man sich auf die realisirbaren Zustände, so ändert die Kurve plötzlich ihre Richtung, und geht viel langsamer bis zum Dampfdruck des Schwefeldioxydes. Theoretisch aber ist der Gang der Curve so, dass der erste Zweig sich für Werthe oberhalb x_2 fortsetzt. Man erkennt dies leicht, wenn man sich das Abrollen der Berührungsebene auf der ψ-Fläche vorstellt.[1]) Ist nämlich die Ebene an den Ort gelangt, wo sie die Fläche in drei Punkten berührt, so kann die Bewegung nur fortgesetzt werden, wenn man die Fläche als eine mathematische betrachtet. Unter dieser Annahme oscilliren die Berührungspunkte von einer Seite auf die andere, und erst wenn die bezeichnete Lage von Neuem erreicht ist, giebt die Ebene realisirbare Phasen an.

In der Figur 3 enthält der obere rechte Quadrant den Verlauf der Kurve $p = f_1(x_1)$ für ein Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd. Zwischen H_1 und F_1 ist das Gleichgewicht labil. Der untere Quadrant zeigt die Curve $x_2 = \varphi(x_1)$. Da

[1]) Vgl. die Figur S. 23.

in dem erwähnten Gemisch x_2 stets grösser ist als x_1, so bleibt die Curve auf das Dreieck ACD beschränkt. Von H_3 bis F_3 ist $\frac{dx_2}{dx_1}$ negativ, was eintreten muss, wenn eine Phase labil, die andere stabil ist. Mittelst beider Curven, der der p und der x_2, zieht man leicht die Kurve $p = f_2(x_2)$ im oberen linken Quadrant. Der Doppelpunkt K_2 lässt leicht den Druck der drei Phasen erkennen, ebenso geben die Punkte K_1 und K_1 mittelst ihrer Projektionen auf AB die Zusammensetzung der

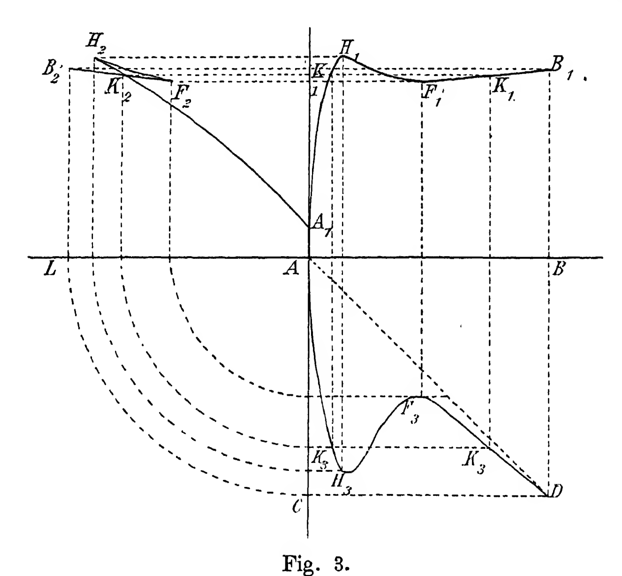


Fig. 3.

beiden flüssigen Phasen, während die Projektion von K_2 auf AL die Zusammensetzung der gasförmigen Phase erkennen lässt. H_2 und F_2 sind zwei Eckpunkte. Wenn von A wie von B aus der Druck zunimmt, so muss die Curve $x_2 = \varphi(x_1)$ die Gerade AD schneiden, was ein neues Maximum in der Curve $p = f_1(x_1)$ bestimmt, während die Curve $p = f_2(x_2)$ gleichzeitig ein Maximum aufweisen muss, welches sich übrigens ausserhalb der realisirbaren Gebiete befinden kann, wie das in der That für alle bekannten Fälle zutrifft.

§ 9. Die Gleichgewichtsbedingungen für $x_1 = x_2$ verdienen eingehender betrachtet zu werden. Für denselben Werth von x muss gleichzeitig sein:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v_1}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v_2}\right)_{x_2}; \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{v_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{v_2}$$

und

$$\psi - x_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{v_1} - v_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial v_1}\right)_{x_1} = \psi - x_2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{v_2} - v_2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial v_2}\right)_{x_2}.$$

Die drei Bedingungen können folgendermaassen einfach ausgesprochen werden: 1. Gleichheit des Druckes in beiden Zuständen, 2. Gleichheit der Werthe $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ und 3. Gleichheit der Werthe $\psi + p\,x$. Die letzte Bedingung ist dieselbe, welche für zwei koexistirende Phasen eines einheitlichen Stoffes erfüllt sein muss. Die zweite Bedingung kann durch die Gleichung dargestellt werden:

$$-\int_c^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v d\,v = -\int_c^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v d\,v,$$

oder

$$\int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v d\,v = 0.$$

Wenn man durch jeden Schnitt der Fläche, welcher senkrecht zur x-Axe geführt ist, die Doppeltangente legt, so wird die Binodalcurve der ersten Falte für eines ihrer Elemente mit dem geometrischen Ort der Endpunkte dieser Tangenten zusammenfallen.

Die zweite Bedingung führt zu der Beziehung

$$\frac{MRT}{v_1 - b} \cdot \frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x} \cdot \frac{1}{v_1} = \frac{MRT}{v_2 - b} \cdot \frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x} \cdot \frac{1}{v_2},$$

oder

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x}\frac{\partial a_x}{\partial x},$$

oder annähernd

$$\frac{1}{v_1} \cdot \frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x} \cdot \frac{\partial a_x}{\partial x},$$

und da bei sehr niedrigen Temperaturen das Volum v_1 der Flüssigkeit nur wenig von b verschieden sein kann, so führt die gefundene Beziehung auf die Bedingung, dass $\frac{1}{b_x}\frac{\partial b_x}{\partial x}$ nur wenig von $\frac{1}{a_x} \cdot \frac{\partial a_x}{\partial x}$ verschieden sein darf, d. h., dass $d\,\frac{a_x}{b_x} = 0$. Mit anderen Worten: die Werthe von x werden für Flüssig-

keiten, welche bei der Destillation dieselbe Zusammensetzung behalten, nur wenig von denen verschieden sein, welche $\frac{a_x}{b_x}$ zu einem Maximum oder Minimum machen. Sind a_x und b_x Funktionen zweiten Grades von x, so giebt es nur einen Werth zwischen $x = 0$ und $x = 1$, welcher dieser Bedingung genügt. Denn setzen wir

$$a_x = a_1 (1-x)^2 + 2\, a_{1\cdot 2}\, x (1-x) + a_2 x^2,$$
$$b_x = b_1 (1-x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2}\, x (1-x) + b_2 x^2,$$

so kann die Gleichung, welche sich aus

$$\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx} = 0$$

ergiebt, folgendermaassen geschrieben werden:

$$\frac{1}{b_2}\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}\right) + \left(\frac{x}{1-x}\right)\frac{1}{b_{1\cdot 2}}\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right) + \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \frac{1}{b_1}\left(\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} - \frac{a_2}{b_2}\right) = 0.$$

Da die Constanten dieser Gleichung wesentlich positiv sind, so wird die Zeichenfolge für

$$\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} > \frac{a_1}{b_1} \quad \text{und} \quad > \frac{a_2}{b_2}$$

sein: $-$, $\pm$, $+$; für

$$\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} < \frac{a_1}{b_1} \quad \text{und} \quad < \frac{a_2}{b_2}$$

wird sie sein: $+$, $\pm$, $-$. Ist im Gegentheil $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}$ zwischen $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$ enthalten, so ist die Zeichenfolge $+$, $+$, $+$ oder $-$, $-$, $-$. Im letzteren Falle können nur negative Werthe von $\frac{x}{1-x}$ die Gleichung befriedigen, welche demnach keine mögliche Lösung giebt. In den beiden ersten Fällen giebt es nur einen positiven Werth, welcher $x_1 = x_2$ macht.

§ 10. Die folgenden Betrachtungen können zur Entscheidung beitragen, ob es eine zweite Falte giebt, und ob, im Falle sie vorhanden ist, sie Flüssigkeitsvolume enthält, welche sich auf der Binodalcurve der ersten Falte befinden.

Die Bedingung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\, \partial v}\right)^2 > 0$$

kann für stabile Phasen auf die folgende zurückgeführt werden:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)} - \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\frac{1}{v} + \frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\} -$$
$$- \frac{2a}{v^2}\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{\partial b}{\partial x}\left(\frac{1}{v}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x}\right) - \frac{1}{v^4}\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2 > 0.$$

Betrachten wir den Fall, wo der Druck beim Ausgehen von $x = 0$ wie von $x = 1$ zunimmt, sodass es einen Werth von x geben muss, für welchen wegen $x_1 = x_2$ auch $\frac{dp}{dx} = 0$ werden muss.

Für diesen Werth von x_1 verschwindet

$$\frac{1}{v}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x},$$

und die vereinfachte Gleichung kann geschrieben werden:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\} - \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\frac{1}{v}\frac{MRT}{(v-b)^2} +$$
$$+ \frac{2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2}{v^4} > 0.$$

Nun hat man erstens

$$\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} > 0$$

für alle Punkte der Binodalcurve der ersten Falte.

Ferner hat man

$$\frac{\partial^2 b}{\partial x_2} > 0,$$

wenigstens wenn die mittlere Entfernung, in welcher die verschiedenartigen Molekeln aneinander prallen, der halben Summe der Durchmesser der Molekeln gleich gesetzt werden kann. Es sei nun

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot 2}) < 0.$$

Da man hat:

$$2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2 = 4(a_1 a_2 - a^2_{1\cdot 2}),$$

so wird das erste Glied der Gleichung, für ${a_{1\cdot 2}}^2 = a_1 a_2$, aus lauter positiven Werthen bestehen und die Phase wird nothwendig stabil sein. Ist im Gegentheil $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ positiv, so kann

Instabilität eintreten, da der Factor von $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ viel grösser ist als der von $2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2$. In allen Fällen wird für sehr kleine Werthe von x oder $1 - x$ das erste Glied positiv sein und die beiden Stoffe können sich in geringem Verhältniss mischen.

Besitzt die Fläche die zweite Falte, so wird die Binodalcurve derselben zwei koexistirende flüssige Phasen liefern. Auch für diesen Fall muss eine Diskussion die Beziehung darlegen, welche zwischen dem Druck und dem Werth von x, durch den die Zusammensetzung bestimmt wird, besteht. Die Regel, dass man für stabile Phasen $\frac{\partial p}{\partial x_1} > 0$ hat, wenn $x_2 \gtreqqless x_1$ ist, kann hier nicht angewendet werden, weil der Factor von $\frac{dp}{dx_1}$, nämlich

$$(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p,$$

negativ sein kann.

§ 11. Um eine Fläche zu construiren, welche nur Phasen enthält, die für erhebliche Störungen des Gleichgewichts stabil sind, wird man der Fläche ψ die Regelfläche anfügen, welche durch die Durchschnitte der Berührungsebenen, die über den beiden Binodalcurven abgerollt werden, gebildet wird, und ebenso das von den drei koexistirenden Phasen gebildete Dreieck, und wird von all diesen Flächen das untere Blatt nehmen. Mit Hilfe des freigebliebenen Theils der Fläche und der Regelflächen, welche den Rest umgeben, kann man sich die verschiedenen Umstände vergegenwärtigen, welche eintreten, wenn man bei constanter Temperatur das Volum eines Gemenges verkleinert, dessen Zusammensetzung im Gaszustande willkürlich gegeben ist. Sei x der Werth, welcher das Verhältniss der beiden Stoffe bestimmt. Wir legen eine Durchschnittsebene in die Entfernung x. Die Punkte der Durchschnittscurve, welche einem nicht bedeckten Gebiet der Fläche angehören, stellen die Volume dar, bei welchen der Raum von einem homogenen Gemenge erfüllt ist. Vermindern wir das Volum, bis wir auf die Regelfläche treffen. Die Gerade, welche man in dieser Fläche durch den Eintrittspunkt legen kann, giebt mit ihrem anderen Ende, welches auf der Seite der kleinen

Volume liegt, die flüssige Phase an, welche bei weiterer Volumverminderung sich alsbald einstellt.

Bei abnehmenden Werthen von v wird man anderen Erzeugenden der Regelfläche begegnen. Die Phasen, welche durch die beiden Endpunkte dieser Geraden bestimmt werden, sind jedesmal diejenigen, welche in der That eintreten werden während das umgekehrte Verhältniss der beiden Theile dieser Geraden gleichzeitig das der beiden koexistirenden Phasen ist. Wenn die beiden Stoffe im flüssigen Zustande vollkommen mischbar sind, so wird die Verminderung des Volums zu einem Punkte führen, wo man die Regelfläche verlassen kann, und dieser Punkt entspricht offenbar einer homogenen flüssigen Phase von derselben Zusammensetzung, wie die gasförmige des Ausgangspunktes. Die Zusammensetzung der letzten gasförmigen Phase ist durch das andere Ende der Geraden gegeben, auf welche man beim Verlassen der Regelfläche gelangt ist. Doch kann in dem Falle, dass die zweite Falte existirt, der in der Entfernung x genommene Durchschnitt das durch die drei koexistirenden Phasen bestimmte Dreieck schneiden. Sowie man in dieses Dreieck gelangt, realisiren sich die drei Phasen. Wenn man in diesem Dreieck eine Gerade zieht, welche den Scheitel (gasförmige Phase) mit dem Punkte verbindet, in dem man sich befindet, und die Gerade bis zur Grundlinie verlängert, so giebt das Verhältniss dieser Verlängerung zur ganzen Geraden den Bruchtheil des Gemenges an, welcher sich im gasförmigen Zustande befindet, während die Theile der Grundlinie das Verhältniss der beiden Mengen bezeichnen, welche sich in den beiden flüssigen Phasen befinden. Gelangt man zur Grund-

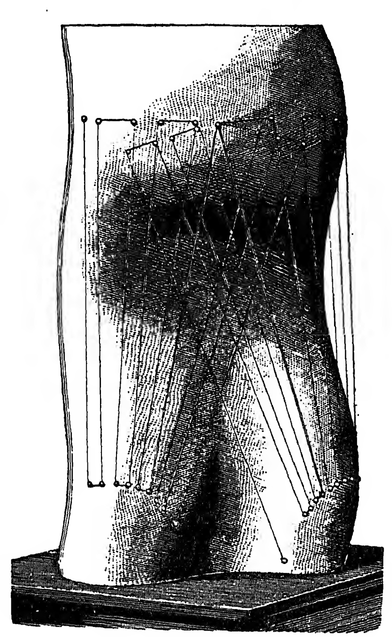


Fig. 4.

linie selbst, so ist die gasförmige Phase verschwunden, und bewegt man sich weiter in die Regelfläche hinein, welche sich an die Binodalcurve der zweiten Falte lehnt, so kann es geschehen, dass man den freien Theil der Fläche ψ erreicht, und demgemäss der Zustand des Gemenges wieder ein homogener wird. Doch muss der Druck beträchtlich zunehmen, sowie man sich auf der Regelfläche der zweiten Falte befindet. Die Frage, ob Stoffe, welche sich unter gewöhnlichem Druck nicht mischen, bei höheren Drucken ein homogenes Gemenge geben können, kann nur durch die Untersuchung der Form der zweiten Falte beantwortet werden. Um zu entscheiden, ob die Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind, muss man untersuchen, ob die Fläche einen Faltenpunkt der zweiten Falte enthält, oder ob im Gegentheil die zweite Falte sich nach oben unbegrenzt fortsetzt. Es ist wahrscheinlich, dass ein positiver Werth von $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ zu Gunsten eines Faltenpunktes, selbst bei sehr tiefen Temperaturen, spricht.[1])

§ 12. Um diesen letzten Satz zu beweisen, bemerken wir, dass die Punkte der Binodalcurve der zweiten Falte, wenn man mit x_1 und x_2 die Zusammensetzung der beiden koexistirenden Phasen, und mit v_1 und v_2 ihre Volume bezeichnet, den folgenden Bedingungen genügen müssen:

$$\left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\}\frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}}$$

und

$$\left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p\right\}\frac{dp}{dx_2} = (x_2 - x_1)\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2 \partial v_2}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_2^2}}.$$

Die zweiten Glieder dieser Gleichung sind, sowie der Druck den übersteigt, welcher den drei koexistirenden Phasen

---

[1]) Die Fläche (Fig. 4) stellt die freie Energie eines Gemenges zweier Stoffe bei constanter Temperatur, von unten gesehen, dar. Das Gebiet der kleinen Volume befindet sich unten. Die gespannten Fäden stellen die Geraden dar, welche die Punkte koexistirender Phasen verbinden. Der Punkt, von welchem zwei verschiedene Gerade ausgehen, stellt die gasförmige Phase dar, welche mit zwei flüssigen Phasen im Gleichgewicht ist.

entspricht, nothwendig positiv, wenn wir $x_2 > x_1$ setzen. $\frac{dp}{dx_1}$ positiv ist, und $\frac{dp}{dx_2}$ negativ, so nähern sich beide in Betreff ihrer Zusammensetzung, wenn der Druck Dies geschieht, wenn man hat

$$v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p > 0$$

und

$$v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p < 0.$$

Betrachten wir die Fläche

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

und legen eine Schnittebene parallel der Ebene xv durch, so erhalten wir die Punkte, in denen p constant ist. Da nun v_1 und v_2 kleine (Flüssigkeits-)Volume darstellen, welche auf demselben Zweige liegen, und für welche der Druck derselbe ist, so können wir schreiben:

$$v_2 = v_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p + \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1{}^2}\right)_p + \cdots,$$

was wahrscheinlich macht, dass man für alle Punkte dieses Zweiges positive Werthe von

$$v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p$$

finden wird, wenn $\left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1{}^2}\right)_p$ positiv ist.

Aus

$$v^3 - \left(b + \frac{MRT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$

folgt:

$$\left\{3v^2 - 2\left(b + \frac{MRT}{p}\right)v + \frac{a}{p}\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT} = v^2\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{v}{p}\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{1}{p}\frac{\partial ab}{\partial x}.$$

Für sehr hohe Werthe von p, nähert sich v unbegrenzt b und daher $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$ auch $\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)$. Berechnet man $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p$, so findet man, dass bei hohen Werthen von b das Zeichen durch das von $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ bestimmt wird. Im Falle der Zweig, auf welchem sich v_2 und v_1 befinden, eine solche Krümmung hat, dass $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ stets positiv ist, so hat man für $x_2 > x_1$:

$$v_2 > v_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p$$

ɪnd

$$v_2 < v_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p.$$

$$1 - x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2}\, x (1 - x) + b_2 x^2$$

$$\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} = 2\,(b_1 + b_2 - 2\, b_{1\cdot 2}).$$

für

$$b_1 = \frac{2}{3}\sigma_1{}^3 \quad \text{und} \quad b_2 = \frac{2}{3}\sigma_2{}^3$$

ɾon Herrn Lorentz gefundenen Ergebniss[1]):

$$b_{1\cdot 2} = \frac{2}{3}\sigma^3,$$

wo σ die Entfernung bezeichnet, in welcher die heterogenen Molekeln zusammenprallen, d. h.:

$$b_{1\cdot 2} = \frac{2}{3}\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^3.$$

Die Einführung dieser Werthe in die Gleichung für $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ ergiebt:

$$\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} = 2\left\{b_1 + b_2 - \frac{(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2})^3}{4}\right\} = \frac{3}{2}(\sqrt[3]{b_2} - \sqrt[3]{b_1})^2(\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}),$$

einen stets positiven Werth. Daraus folgt, dass selbst in dem Falle, wo ein Beginn der Compression die beiden Phasen von einander entfernt, sie sich dennoch bei sehr hohen Drucken einander nähern und nach aller Wahrscheinlichkeit zusammenfallen müssen. Da indessen der Koëfficient von $\frac{dp}{dx}$ sehr klein ist, so muss die Aenderung des Druckes sehr beträchtlich sein, um eine merkliche Aenderung in der Zusammensetzung der Phasen hervorzurufen.

§ 13. Die Fläche ψ, welche wir bisher betrachtet haben, bezieht sich auf eine Zusammensetzung von constanter Anzahl

[1]) Ich bediene mich des Werthes von b_x, welchen Herr Lorentz gefunden hat, weil er einfacher ist, als der von mir früher erhaltene, und weil ich es für möglich halte, dass eine strengere Rechnung nach den von mir angenommenen Grundlagen mich zu dem gleichen Ausdruck geführt hätte.

der Molekeln. Man kann ebenso eine Fläche ψ für constantes Gewicht des Gemenges construiren.

Wir construiren die Ordinaten ψ für die homogenen Phasen der Gemenge, welche aus $1-x$ Kilogramm des ersten und x Kilogramm des zweiten Stoffes bestehen. Die auf diese Weise erhaltene Fläche führt zu denselben Regeln, um die stabilen, labilen und koexistirenden Phasen zu bestimmen. Die Abschnitte, welche die Berührungsebene mit den Axen bildet, stellen für diese Fläche die Grössen μ_1 und μ_2 selbst dar. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die beiden verschiedenen Flächen — und man könnte noch andere construiren — zu denselben Untersuchungen dienen können. Es giebt Fälle, wo die für constantes Gewicht construirte ψ-Fläche der bisher benutzten vorzuziehen ist.

Unter der neuen Voraussetzung erhält p die Gestalt:

$$p = \frac{(1-x) R_1 T + x R_2 T}{v - v_{1\cdot 0} \dfrac{\left[b_1 (1-x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2} \dfrac{m_1}{m_2} x (1-x) + \left(\dfrac{m_1}{m_2}\right)^2 b_2 x^2\right]}{1 - x + \dfrac{m_1}{m_2} x}} - \frac{a_1 (1-x)^2 + 2\, a_{1\cdot 2} \dfrac{m_1}{m_2} x (1-x) + a_2 \left(\dfrac{m_1}{m_2}\right)^2 x^2}{v^2} p_0\, v_{1\cdot 0}^2,$$

wo m_1 und m_2 die Moleculargewichte der beiden Stoffe darstellen.

§ 14. Die vorstehenden Betrachtungen können gleichfalls auf das Gleichgewicht eines einzigen Stoffes angewendet werden, dessen Molekeln im Stande sind, sich zu verbinden und Doppelmolekeln zu bilden. Man hat alsdann $m_1 : m_2 = \frac{1}{2}$. Suchen wir die Bedingungen, unter welchen die gesammte freie Energie ein Minimum wird, so finden wir dieselben Regeln mit einer Ausnahme. Als ergänzende Bedingungen haben wir für das Gemenge zweier Stoffe ebenso $\int \varrho\, x\, dk = C_1$ wie $\int \varrho (1-x)\, dk = C_2$ gefunden. Nun, da die Stoffe als in einander verwandelbar angesehen werden müssen, verschwindet die eine Bedingung und es bleibt nur $\int \varrho\, dk = C$ übrig. Während früher

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 - \mu_1$$

für koexistirende Phasen einen constanten Werth haben musste, finden wir jetzt:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = 0, \quad \text{oder} \quad \mu_2 = \mu_1,$$

d. h. das thermodynamische Potential behält für den betrachteten Stoff denselben Werth, ob derselbe aus einfachen oder doppelten Molekeln besteht. Wenn wir jedoch Folgerungen aus dem absoluten Werth von $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ ziehen wollen, so darf die lineare Function von x, auf welche die genaue Analyse von ψ führt, nicht mehr vernachlässigt werden. Um $\varphi(x)$ zu bestimmen, wenn wir setzen

$$\psi = -\int p\, dv + \varphi(x),$$

haben wir zu erwägen, dass wir für ein Gemenge aus $(1-x)$ Kilogramm einfacher und x Kilogramm doppelter Molekeln, die einen sehr grossen Raum einnehmen, mit einem Fehler, der bei unendlich grossem Volum Null wird, setzen können:

$$\varepsilon = E_1(1-x) + E_2 x$$

und

$$T\eta = T\left[R_1(1-x)\log\frac{v}{1-x} + R_2 x \log\frac{v}{x} + H_1(1-x) + H_2 x\right],$$

woraus

$$\psi = -\int p\, dv + \varphi(x) = -\{R_1(1-x) + R_2 x\} T \log(v - b_x) -$$
$$-\frac{a_x}{v} + \varphi(x) = E_1(1-x) + E_2 x - T\left[R_1(1-x)\log\frac{v}{1-x} + \right.$$
$$\left. + R_2 x \log\frac{v}{x} + H_1(1-x) + H_2 x\right] + \text{dem Fehler},$$

wo

$$\varphi(x) = E_1(1-x) + E_2 x + T\left[R_1(1-x)\log(1-x) + \right.$$
$$\left. + R_2 x \log x - H_1(1-x) - H_2 x\right].$$[1]

Der Werth von p enthält x unter einer Form, welche sehr verwickelt scheint. Beachten wir indessen, dass erstens $R_2 = \frac{R_1}{2}$, zweitens, dass $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2}$ und drittens, dass wahrscheinlich $a_{1\cdot 2} = 2a_1$, $a_2 = 4a_1$ und $b_2 = 2b_1$, und setzen wir zur

---

[1]) $E_1 - E_2$ ist der Energieverlust, welcher durch die Umwandlung von einem Kilogramm einfacher Molekeln in doppelte bedingt wird; ebenso ist $H_1 - H_2$ der entsprechende Entropieverlust.

chung annäherungsweise $b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2} = 0$, was, r Stoff Gasgestalt hat, nur einen verschwindenden erursachen kann, so haben wir:

$$p = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) R_1\, T}{v - b_1\, v_{1\cdot 0}} - p_0\, v_{1\cdot 0}^2\, \frac{a_1}{v^2}.$$

man p_0 zur Druckeinheit und $v_{1\cdot 0}$, das Volum von ilogramm einfacher Molekeln, zur Volumeinheit, so an:

$$p = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) R_1\, T}{v - b_1} - \frac{a_1}{v^2}.$$

Werth

$$\left(\frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right)_v = 0$$

$$\frac{R_1}{2} \log \frac{x\,(v - b)}{(1 - x)^2} = \frac{E_1 - E_2}{T} + \frac{R_1}{2} - (H_1 - H_2).^{1)}$$

$\left(\frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right)_v$ gleich Null sein muss, so wird der scheinbare ler Fläche ψ auf der Ebene ψv die Werthe von ψ Man kann sie auch auf der Fläche ψ selbst finden, an in jedem senkrecht zur v-Axe geführten Durchen niedrigsten Punkt sucht. Ist die Temperatur unter- kritischen Temperatur der einfachen Molekeln (die pelten muss, wenn die in Bezug auf die Constanten en Voraussetzungen richtig sind, die doppelte sein), so e erste Falte auf der Fläche ψ vorhanden sein. Die welche die Punkte der Binodalcurve berührt, und gleichzeitig senkrecht zur Ebene ψv stehen muss, er- e koexistirenden flüssigen und gasförmigen Phasen, und gen der einfachen und doppelten Molekeln. Die Ge- che die beiden Berührungspunkte vereinigt, und welche ppeltangente an der Fläche ist, giebt die Koexistenz hasen in wechselnden Verhältnissen an, und zeigt, dass

iese Gleichung stimmt mit Rücksicht auf die für p völlig mit nissen der Versuche, und dies sogar für Dichten, welche sich den theoretischen Dichten der einfachen und doppelten Mole- rnen. Ich beabsichtige, dies bei anderer Gelegenheit nach-

der Druck beim Uebergang der gasförmigen Phase in die flüssige unverändert bleibt, ebenso wie dies bei nicht dissociirten Stoffen stattfindet. Entgegen dem, was ich früher angenommen habe, kann somit die Unveränderlichkeit des Druckes nicht als Kennzeichen dafür dienen, ob die einfachen Molekeln sich verbunden haben.

§ 15. Die Dazwischenkunft äusserer Kräfte, wie der Schwere, muss die Regeln ändern, welche zur Erkennung der koexistirenden Phasen dienen können. Bei der Grundbedingung, dass $\int \varrho \psi \partial k$ ein Minimum sei, muss man in Betracht ziehen, dass ψ jetzt die Summe der thermodynamischen freien Energie des Gemenges und des Potentials der äusseren Kräfte darstellt, und daher von der Höhe h des Punktes des Gefässes abhängen kann. Die Betrachtungen des § 3 führen alsdann zu der Formeln:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\psi - \mu_1(1-x) - \mu_2 x}{v}\right)}{\partial v}\right)_{xh} = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi - \mu_1(1-x) - \mu_2 x}{v}}{\partial x}\right)_{vh} = 0.$$

Das Integral kann somit eine Function von h sein, und man kann schreiben:

$$\frac{\psi - \mu_1(1-x) - \mu_2 x}{v} = -f(h).$$

Bezeichnen wir mit ψ' die thermodynamische freie Energie, so können wir für constantes Gewicht des Gemenges die Gleichung setzen:

$$\psi = \psi' + g\,h,$$

und die beiden Differentialkoëfficienten, welche gleich Null sein müssen, geben:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{xh} = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x = \frac{\psi' + g\,h - \mu_1 - x(\mu_2 - \mu_1)}{v^2},$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{vh} = \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = \mu_2 - \mu_1,$$

oder

$$\psi' + g\,h - v\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x - x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = \mu_1,$$

$$\psi' - v\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x - x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = \mu_1 - g\,h.$$

Die Zahl der Phasen, welche koexistiren können, ist demnach ebenso gross, wie die Zahl der verschiedenen Höhen, welche in dem von dem Gemenge eingenommenen Raume existiren, d. h. unendlich. Sie werden durch die Berührungsebenen angegeben, deren Durchschnitte mit der Ebene $\psi' x$ parallele Gerade mit der unveränderlichen Richtung $\mu_2 - \mu_1$ bilden. Die Entfernungen, in welchen die Ebenen die ψ-Axe schneiden, nehmen um $g\,h$ ab, wenn die Höhe des Theiles des Raumes, auf welchen die Phase sich bezieht, um h zunimmt. Für alle Phasen sind μ_1 und μ_2 gleich, doch sind diese Grössen nicht mehr die Abschnitte der ψ'-Axe durch die Berührungsebenen.

Differenzirt man

$$\psi' + p\,v = \mu_1 + x(\mu_2 - \mu_1) - g\,h,$$

so erhält man:

$$d\,\psi' + v\,d\,p = -p\,d\,v + (\mu_2 - \mu_1)\,d\,x - g\,d\,h,$$

d. h. $v\,dp = -g\,dh$ oder $dp = -\varrho\,g\,dh$, die bekannte Gleichung der Hydrostatik. Nicht nur der Druck, sondern auch die Zusammensetzung des Gemenges ist für die koexistirenden Phasen verschieden. Die Beziehung zwischen den Aenderungen von x und h wird wie folgt gefunden.

Aus $\mu_2 - \mu_1 = C$ folgt:

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_p}\,d\,x + \frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial p_x}\,d\,p = 0,$$

oder

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_p}\,d\,x = \varrho\,g\,d\,h\,\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial p_x}.$$

Da nun

$$\mu_2 - \mu_1 = \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v,$$

so hat man:

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_p} = \frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\dfrac{\partial^2 \psi'}{\partial x\,\partial v}\right)^2}{\dfrac{\partial \psi'}{\partial v^2}}.$$

Ferner:

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p.$$

Somit:

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} dx = \frac{1}{v} g\, dh \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p.$$

Da nun $v = \frac{1}{\varrho}$, so hat man:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = -\frac{1}{\varrho}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_p,$$

und somit:

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} dx = -\frac{1}{\varrho} g \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_p dh.$$

Für stabile Phasen ist das erste Glied positiv. Daraus folgt $\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right) > 0$, wenn $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_p < 0$, und umgekehrt.

Die durch diese Gleichungen angegebenen Eigenschaften sind sowohl für gasförmige, wie für flüssige Gemenge bekannt. Doch könnte man noch mittelst der Fläche ψ' die Zusammensetzung eines Gemenges, wie Alkohol mit Wasser, in den Lagen von verschiedener Höhe bestimmen, wenn das Gemenge in den Gleichgewichtszustand gelangt ist. Für wenig dichte Gase erhält man den Werth, welcher sich nach der bekannten Regel, das Gemenge als ein Ergebniss der Superposition beider Gase zu betrachten, und den Druck des Gemenges gleich der Summe der Drucke der Bestandtheile zu setzen, ergiebt.

Wollte man sich zur Lösung dieser Aufgabe der für eine constante Zahl von Molekeln geltenden Fläche ψ' bedienen, so hätte man setzen müssen:

$$\psi = \psi' + [M_1(1-x) + M_2 x]\, g h.$$

Man findet alsdann, dass die Berührungsebene in dem Punkte, welcher die Phase bei $h = 0$ darstellt, die ψ'-Axe in den Entfernungen $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$ vom Anfangspunkt trifft. Für die Phasen in der Höhe h sind diese Strecken $\mu_1 M_1 - M_1 g h$ und $\mu_2 M_2 - M_2 g h$. Ausserdem hat man in diesem Falle:

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1 - (M_2 - M_1) g h,$$

woraus folgt, dass

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v + (M_2 - M_1) g h$$

einen constanten Werth hat.

Beim gasförmigen Zustande des Gemenges genügt die Fläche ψ' der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = M R T \log \frac{x}{1-x}.$$

Wirkt demnach die Schwere auf ein Gasgemenge, so muss der Werth

$$M R T \log \frac{x}{1-x} + (M_2 - M_1) g h$$

constant sein.

Bezeichnen wir mit x_0 die Zusammensetzung des Gemenges für $h = 0$, so haben wir:

$$M R T \log \left(\frac{x_0}{1-x_0} \cdot \frac{1-x}{x}\right) = (M_2 - M_1) g h,$$

oder

$$\log \left(\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-x_0}{x_0}\right) = \frac{g h}{T}\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right),$$

welche Gleichung auch gilt, wenn $\frac{x}{1-x}$ die Zusammensetzung nach Gewicht, anstatt nach der Zahl der Molekeln bedeutet. Selbst wenn man annimmt, dass an der Sonnenoberfläche g etwa 28mal grösser ist als an der Erdoberfläche, so scheint es doch wenig wahrscheinlich, dass die letztere Gleichung mit der Hypothese sich vereinigen lässt, dass die Schichten der Sonnenatmosphäre so scharf getrennt seien, wie Herr Brester es in seiner letzten Studie über die Erscheinungen an der Oberfläche dieses Gestirnes annimmt. Auch kann man bemerken, dass der hohe Werth der Temperatur die Wirkung der grösseren Anziehung compensiren wird.

§ 16. Um in allgemeinster Weise die Bedingungen zu untersuchen, welchen die koexistirenden Phasen eines der Wirkung äusserer Kräfte unterworfenen Gemenges genügen müssen, bezeichnen wir wie früher mit ψ' die freie thermodynamische Energie einer Menge $M_1(1-x) + M_2 x$. Die Energie, welche von den äusseren Kräften herrührt, werde durch $M_1(1-x)P_1 + M_2 x P_2$ dargestellt, wo P_1 und P_2 die Potentiale dieser Kräfte für die Gewichtseinheit jedes dieser Stoffe darstellen. In vielen Fällen sind, wie in den eben untersuchten,

diese Grössen einander gleich. In anderen Fällen, wie bei Stoffen unter magnetischer Einwirkung, oder der Anziehung der Gefässwandungen, sind sie ungleich. Doch können sie immer als Functionen der Koordinaten α, β, γ der Punkte, an welchen die äusseren Wirkungen angreifen, angesehen werden, man $P = \varphi_1(\alpha, \beta, \gamma)$ und $P_2 = \varphi_2(\alpha, \beta, \gamma)$ setzen kann. e ψ' hängt nur von x und v ab. Nennt man wieder e freie Energie des Systems ψ, so hat man

$$\psi = \psi' + M_1(1 - x)P_1 + M_2 x P_2.$$

Bedingung, dass

$$\frac{\ }{v} - dk = \iiint \frac{\psi' + M_1(1-x)P_1 + M_2 x P_2}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma$$

n Minimum sei, muss Genüge geschehen, während

$$\iiint \frac{M_1(1-x)}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma = C_1 \quad \text{und} \quad \iiint \frac{M_2 x}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma = C_2.$$

Nach den Regeln der Variationsrechnung kann man den Nebenbedingungen Rechnung tragen, indem man die Bedingungen bestimmt, welche den Werth

$$\iiint \frac{\psi - \mu_1 M_1(1-x) - \mu_2 M_2 x}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma$$

zu einem Minimum machen, wo μ_1 und μ_2 zwei neue Constanten sind. Der Factor von $d\alpha\ d\beta\ d\gamma$ ist eine Function von x, v, α, β und γ. Doch nur die Differentialquotienten in Bezug auf x und v (α, β und γ constant gesetzt) sind gleich Null zu setzen. Man hat demnach:

$$\frac{\partial\left[\dfrac{\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{v}\right]}{\partial v_{x\alpha\beta\gamma}} = 0 \qquad \text{(I)}$$

und

$$\frac{\partial\left[\dfrac{\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{v}\right]}{\partial x_{v\alpha\beta\gamma}} = 0. \qquad \text{(II)}$$

Daraus folgt, dass der Werth

$$\frac{\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{v}$$

weder von x noch von v abhängen kann, d. h. dass man

$$\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2) = -v f(\alpha, \beta, \gamma)$$

hat, während nach (I) sein muss:

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x = -f(\alpha, \beta \gamma),$$

und daher

$$p = f(\alpha, \beta, \gamma),$$

und nach (II):

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = M_2 (\mu_2 - P_2) - M_1 (\mu_1 - P_1).$$

Die Berechnung der Abschnitte, welche die Berührungsebene an der Fläche ψ' von der ψ-Axe abschneidet und von einer parallelen, durch den Punkt $x = 1$ und $v = 0$ gehenden Gerade, nämlich der Werthe

$$\psi' - x \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v - v \left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x$$

und

$$\psi' + (1 - x) \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v - v \left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x,$$

giebt für den ersten Abschnitt $M_1 (\mu_1 - P_1)$, für den zweiten $M_2 (\mu_2 - P_2)$. Kennt man demnach für einen Punkt des vom Gemenge eingenommenen Raumes die zugehörige Phase, so findet man die zu jedem anderen Punkt gehörige Phase, indem man die Abschnitte jener beiden Geraden durch die Berührungsebene um $M_1 P_1$ und $M_2 P_2$ vermindert und durch die so erhaltenen beiden Punkte an die Fläche ψ' eine neue Berührungsebene legt. Der Berührungspunkt derselben ergiebt die gesuchte Phase. Diese Construction hat zur Voraussetzung, dass am ersten Punkte die Potentiale P_1 und P_2 gleich Null sind. Auf diese Weise findet man auch x, welches die Zusammensetzung des Gemenges angiebt, sowie den Druck, welchen dieses ausübt. Analytisch wird diese Eigenschaft durch die Gleichung dargestellt:

$$\psi' - x \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v + p v + M_1 P_1 = C_1, \tag{III}$$

$$\psi' + (1 - x) \left(\frac{\psi \partial}{\partial x}\right)_v + p v + M_2 P_2 = C_2. \tag{IV}$$

Differenzirt man die Gleichung (III), so folgt:

$$\partial \psi' - \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v d x + p\, d v + v\, d p - x\, d \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v + M_1\, d P_1 = 0.$$

Da die Summe der drei ersten Glieder gleich Null, und da

$$d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = -M_2\,d\,P_2 + M_1\,d\,P_1$$

ist, so wird die Gleichung einfach:

$$v\,d\,p = -\{M_1\,(1-x)\,d\,P_1 + M_2\,x\,d\,P_2\}, \tag{V}$$

woraus man $\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{\beta\gamma}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \beta}\right)_{\alpha\gamma}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_{\alpha\beta}$, d. h. die bekannten Gleichungen der Hydrostatik ableiten kann.

Ebenso kann man die Aenderungen der Zusammensetzung, d. h. die Werthe von $d\,x$ als Function der Raumkoordinaten darstellen, indem man $d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v$ entwickelt. Man findet (IV):

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} d\,x + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p d\,p = -M_2\,d\,P_2 + M_1\,d\,P_1. \tag{VI}$$

Als Specialfall setzen wir $P_1 = 0$; die äusseren Kräfte wirken somit nur auf den zweiten Stoff. Man hat alsdann:

$$v\,d\,p = -M_2\,x\,d\,P_2,$$

und

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} d\,x = -M_2\,d\,P_2\left\{1 - \frac{x}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p\right\}. \tag{VII}$$

Ist x sehr klein, so reducirt sich der Factor von $d\,x$ auf $\frac{M\,R\,T}{x\,(1-x)}$, und man kann setzen:

$$\frac{M\,R\,T\,d\,x}{x\,(1-x)} = -M_2\,d\,P_2,$$

oder

$$M\,R\,T \log \frac{x}{1-x} = K - M_2\,P_2.$$

Eliminirt man $d\,P_2$ und führt $d\,p$ ein, so erhält man denselben Werth, den der osmotische Druck hat, nämlich:

$$\frac{M\,R\,T\,d\,x}{x\,(1-x)} = \frac{v}{x}\,d\,p,$$

oder

$$\varDelta\,p = \frac{M\,R\,T\,\varDelta\,x}{v}.$$

Diese Gleichung kann folgendermaassen ausgesprochen werden: „Ist in Folge der Wirkung äusserer Kräfte auf einen der Stoffe,

aus denen ein Gemenge besteht, ein Unterschied der Concentrationen an zwei sich berührenden Punkten gleich Δx, so entsteht ein Druckunterschied, welcher — für geringe Concentrationen — gleich dem Druck ist, welchen eine Anzahl Δx von Molekeln im gasförmigen Zustande gegen die Wände eines Gefässes ausüben würde, dessen Volum v ist.“

§ 17. Vergleicht man den Werth von $\frac{dp}{dx}$, welcher sich aus der Gleichung (VII) ergiebt, nämlich

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} = \frac{dp}{dx}\left\{\frac{v}{x} - \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p\right\}$$

und den Werth von $\frac{dp'}{dx'}$, welcher früher für den Fall gefunden wurde, dass man von zwei koexistirenden Phasen (Flüssigkeit und Gas) zu zwei anderen, wenig verschiedenen übergeht, nämlich

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} = \frac{dp'}{dx'_1}\left\{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x'_1}\right)_p\right\},$$ [1])

so ergiebt sich für $x = x_1$:

$$\frac{dp}{dx_1}\left\{\frac{v_1}{x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\} = \frac{dp'}{dx'_1}\left\{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x'_1}\right)_p\right\}. \qquad \text{(VIII)}$$

Indem man $dx_1 = dx'_1$ setzt, kann man aus dieser Gleichung das Verhältniss der Drucke ableiten, welche in jedem einzelnen Falle angewendet werden müssen, um von dem einen Concentrationszustand zum andern überzugehen.

Die Gleichung vereinfacht sich ungemein, wenn man x selbst sehr klein setzt. Man erhält dann

$$v_1\, dp = v_2\, dp' \frac{x_1}{x_2 - x_1}.$$

Ist der zweite Stoff von der Beschaffenheit, dass er nicht in Dampf übergeht, so ist $x_2 = 0$, und die Gleichung wird:

$$v_1\, dp = -\, v_2\, dp',$$

wo v_1 ein Flüssigkeitsvolum, v_2 ein Gasvolum darstellt; $-\frac{dp'}{dx}$

---

[1]) Siehe die Gleichungen A, Seite 13.

ist die Erniedrigung des Druckes für eine moleculare Menge und $\frac{dp}{dx}$ die oben erklärte Grösse. Ist x sehr klein, so erhält $\frac{dp'}{dx}$ eine sehr einfache Gestalt. Man kann dann nämlich setzen:

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}} = \frac{MRT}{x(1-x)},$$

oder

$$(x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_1(1-x_1)} = \frac{dp'}{dx'_1} v_2 .$$

Da aber v_2 ein Gasvolum darstellt, und da $MRT = p'v_2$, so kann man ferner schreiben:

$$p'\frac{x_2 - x_1}{x_1} = \frac{dp'}{dx_1}.$$

Geht der zweite Stoff nicht in Dampf über, und ist demgemäss $x_2 = 0$, so hat man:

$$\frac{dp'}{dx} = -p'.$$

Diese Gleichung drückt die bekannte Regel für die Erniedrigung des Druckes aus, welche die Stoffe hervorbringen, die nicht in die gasförmige Phase übergehen:

„Die Druckverminderung für eine Anzahl Δx von Molekeln beträgt $p\,\Delta x$."

Man sieht aber, dass, sowie x_2 nicht gleich Null, oder wenigstens in Bezug auf x_1 unmerklich ist, die Regel falsch ist; — es kann selbst Druckvermehrung statt der Verminderung eintreten.

Die oben dargelegten Betrachtungen gestatten die Umstände anzugeben, welche bestimmen, ob x_2 gleich Null sein kann.

Die Gleichheit von $\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v$ für die zwei Phasen ergiebt:

$$MRT\log\frac{x_1}{1-x_1} + MRT\frac{\frac{\partial b}{\partial x}}{v_1 - b} - \frac{\partial a}{\partial x}\cdot\frac{1}{v_1} =$$

$$= MRT\log\frac{x_2}{1-x_2} + \frac{MRT\frac{\partial b}{\partial x}}{v_2 - b} - \frac{\frac{\partial a}{\partial x}}{v_2},$$

oder

$$M R T \log\left(\frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{1-x_2}{x_2}\right) = \frac{\partial a}{\partial x} \cdot \frac{1}{v_1} -$$

Damit $\frac{x_1}{x_2}$ sehr gross sei, muss $\frac{\partial a}{\partial x}$ einen sehr positiven Werth haben, oder $a_{1\cdot 2}$ sehr viel grösser sein als a_1. Ein Werth von x_2, welcher genau gleich Null wäre, ist ebensowenig mit dieser Theorie vereinbar, wie die Existenz eines Stoffes, welcher absolut nichtflüchtig wäre, es mit den bisherigen Moleculartheorien ist.

§ 18. Die Fälle, wo einer der beiden Stoffe der Bedingung unterworfen ist, dass er, sei es vollständig oder theilweise, einen bestimmten Raum einnimmt, während der andere Stoff nach den Bedingungen des Gleichgewichts sich frei im ganzen Raume verbreiten kann, lassen sich nach dieser Theorie behandeln, wenn man eine der beiden Bedingungen unbestimmt lässt, welchen die Punkte, in denen die Berührungsebene die beiden ψ-Axen trifft, genügen müssen. Sei der von uns als erster bezeichnete Stoff der, welcher sich frei im ganzen Raume verbreiten kann. Der Abschnitt, welcher die Berührungsebene von der ersten ψ-Axe abtrennt, nämlich $\mu_1 M_1$, wird dann derselbe für die beiden Theile des Raumes sein, während $\mu_2 M_2$ in beiden verschiedene Werthe haben kann. Es sei die erste Phase und die Zusammensetzung der zweiten gegeben. Man hat alsdann nur an die Fläche ψ eine Berührungsebene zu legen, welche von der ersten ψ-Axe einen Theil, gleich dem von der Berührungsebene für die erste Phase abgeschnitten, abtrennt, während ausserdem der Berührungspunkt zur Ordinate den Werth x hat, welcher die gegebene Zusammensetzung ausdrückt. Die Stellung der Ebene giebt dann an, um wie viel der Werth von p von dem der gegebenen Phase abweichen muss.

Sei für die erste Phase $x = 0$, und $p_1 - \Delta p_1$ der Druck, welch letzterer kleiner als der Dampfdruck p_1 der Flüssigkeit sein soll. Bezeichnen wir mit A den Axenabschnitt ψ für $x = 0$ und $\Delta p_1 = 0$. Man hat für die erste Phase:

$$M_1 \mu_1 = A - v_2 \Delta p_1.$$

Die zweite Phase sei eine flüssige, für welche $x = x_1$; auch

nehmen wir an, dass der Druck Δp_2 grösser sei als der Dampfdruck der Flüssigkeit, und dass das Volum v_1 betrage.

Aus

$$v_1 \Delta p_2 = \Delta \mu_1 M_1 + x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

folgt:

$$\mu_1 M_1 = \Delta + v_1 \Delta p_2 - x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

oder

$$v_1 \Delta p_2 + v_2 \Delta p_1 = x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1). \qquad (A)$$

Der Werth von $x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$ lässt sich mit Hilfe der beiden Gleichungen erlangen, welche sich auf die Koexistenz der flüssigen und gasförmigen Phase beziehen, nämlich, wenn Δp die Erniedrigung des Druckes ist:

$$-v_2 \Delta p = \Delta \mu_1 M_1 + x_2 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

und

$$-v_1 \Delta p = \Delta \mu_1 M_1 + x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

oder

$$(v_2 - v_1) \Delta p = (x_1 - x_2) \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

und wenn der zweite Stoff dem Dampfe nicht beigemengt ist:

$$(v_2 - v_1) \Delta p = x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_2).$$

Ebenso wird die Gleichung (A):

$$v_1 \Delta p_2 + v_2 \Delta p_1 = (v_2 - v_1) \Delta p,$$

oder

$$v_1 (\Delta p_2 + \Delta p) = v_2 (\Delta p - \Delta p_1). \qquad (B)$$

Sei $\Delta p_1 = \Delta p$, so hat man $\Delta p_2 = -\Delta p$; zwischen den beiden Theilen des Raumes findet somit kein Druckunterschied statt.

Es sei $\Delta p_1 = 0$; dann ist:

$$v_1 \Delta p_2 = (v_2 - v_1) \Delta p.$$

Dies tritt ein, wenn ausser der Lösung im übrigen Theil des Raumes sich das Lösungsmittel in reinem Zustande unter dem Druck des gesättigten Dampfes, sei es als Dampf, sei es als Flüssigkeit, befindet. Diese Grösse ist der von van't Hoff entdeckte „osmotische Druck“.

Wenn Δp_2 kleiner als

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} \Delta p,$$

aber immer noch positiv ist, so findet Gleichgewicht statt, wenn die erste Phase eine gasförmige ist, deren Druck kleiner

ist als der des gesättigten Dampfes, aber grösser als der Dampfdruck in Gegenwart der freien Lösung.

Die Gleichung (B) kann in die Form

$$v_1(\varDelta p_2 + \varDelta p_1) = (v_2 - v_1)(\varDelta p - \varDelta p_1)$$

gebracht werden. Da $\varDelta p_2 + \varDelta p_1$ den Unterschied des Druckes in den beiden Theilen des Raumes, und $\varDelta p - \varDelta p_1$ den Ueberschuss des Druckes im freien Raume über den Druck des gesättigten Dampfes darstellt, so folgt, dass beide Unterschiede in gleichem Verhältniss sich ändern müssen. Doch ist die letzte Beziehung nur gültig, wenn die Unterschiede klein bleiben, weil nur unter diesen Bedingungen v_2 als constant angesehen werden darf.

Anhang, enthaltend einige Bemerkungen über den Gang der Spinodalcurve.

§ 19. Die Gleichung der Projektion der Spinodalcurve der Fläche (ψ, x, v) ist durch die Bedingung gegeben:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_v \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)_x - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0,$$

welche nach unseren Annahmen auf die nachstehende Beziehung führt:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{MRT}{(v-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{v}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right\} \times$$
$$\times \left\{\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\} - \left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\cdot\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial a}{\partial x}\right\}^2 = 0, \qquad (A)$$

oder

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \frac{1}{v}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\} -$$
$$- \frac{2MRT}{(v-b)^2}\frac{1}{v^2}\frac{\partial b}{\partial x}\left[\frac{a}{v}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial x}\right] - \frac{1}{v^4}\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2 = 0.$$

Für $x = 0$ und $x = 1$ wird die Gleichung durch Punkte befriedigt, für welche man gleichzeitig hat:

$$\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} = 0,$$

d. h. durch die Inflexionspunkte der Curven ψ der isolirten Stoffe. Man hat auf diese Weise vier Punkte bestimmt, welche auf der v-Axe und auf der Parallelen zu ihr in der Entfernung $x = 1$ liegen.

Um zu untersuchen, ob die Curve $v = b_x$ Punkte der Spinodalcurve enthält, bemerken wir zuerst, dass dies nur möglich ist, wenn $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ nicht von Null verschieden ist. Denn die zweite der Gleichungen (A) reducirt sich, nach der Multiplication mit $(v - b)^3$, für $v = b$ auf

$$M^2 R^2 T^2 \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0.$$

Wenn thatsächlich im Grenzfall, wie das wahrscheinlich ist, das Volum des Gemenges sich dem der Molekeln nähert, d. h. dem Werthe $\{b_1 (1 - x) + b_2 x\}$, so verschwindet $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$. Was den Ausdruck für b_x anlangt, zu welchem die Theorie für grosse Volume führt, nämlich

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{1 \cdot 2} x (1 - x) + b_2 x^2,$$

so kann er geschrieben werden:

$$b_x = b_1 (1 - x) + b_2 x + (2 b_{1 \cdot 2} - b_1 - b_2) x (1 - x),$$

und man sieht, dass $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0$ wird, wenn man $2 b_{1 \cdot 2} = b_1 + b_2$ setzen kann.

In diesem Falle verlangt die Frage, ob die Curve $v = b_x$ Punkte enthält, welche der Spinodalcurve angehören, eine besondere Untersuchung.

Multiplicieren wir die zweite Gleichung A mit $(v - b)^2$ und setzen dann $v = b$, so haben wir:

$$\frac{MRT}{x(1-x)} - \frac{1}{b} \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2}{b^2} \frac{\partial b}{\partial x} \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{2a}{b^3} \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2 = 0,$$

oder

$$\frac{MRT}{x(1-x)} = \frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}.$$

Die Werthe von x, welche diese Gleichung befriedigen, zeigen die Punkte an, an welchen die Spinodalcurve der Geraden $v = b$ begegnet.

Die Bedingung, dass zwei Durchschnittspunkte zusammenfallen, führt zu der Gleichung

$$b_x (1 - 2x) = 3 x (1 - x) \frac{\partial b_x}{\partial x},$$

oder

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)^2 + 2\frac{b_2 - b_1}{b_2}\frac{x}{1-x} - \frac{b_1}{b_2} = 0,$$

welche eine positive Wurzel hat, nämlich für $b_2 > b_1$:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{-(b_2 - b_1) + \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2},$$

oder

$$x = \frac{b_2 - \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2 - b_1}$$

und

$$1 - x = \frac{-b_1 + \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2 - b_1}.$$

Die Gleichung

$$\frac{MRT}{x(1-x)} = \frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}$$

lässt sich auf die folgende zurückführen

$$MRT = 2\, b_1^2 b_2^2 \left\{\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\, a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}\right\} \frac{x(1-x)}{b_x^3}. \qquad (a)$$

Setzt man in das zweite Glied den Werth von x, welcher der Koincidenz der Durchschnittspunkte entspricht, so giebt die Gleichung den Werth T, für welchen die Spinodalcurve die Curve $v = b$ berührt. Für kleinere Werthe von T findet ein Durchschnitt statt; für grössere Werthe enthält die Fläche ψ nicht den Faltenpunkt und somit auch nicht die zweite Falte. Somit existirt für den Fall $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0$ eine Temperatur, oberhalb welcher die beiden Stoffe sich vollständig mischen. Diese Temperatur, welche man die „kritische Temperatur der vollständigen Mischung“ nennen könnte, fällt auf den absoluten Nullpunkt, wenn

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\, a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} \leqq 0.$$

Setzen wir

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\, a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} + k = 0,$$

wo k positiv ist und bis Null abnehmen kann, so finden wir:

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{a_{1\cdot 2} \pm \sqrt{a_{1\cdot 2}^2 - a_1 (a_2 + k)}}{a_1}.$$

Der kleinste Werth von $a_{1\cdot 2}$, welcher bei jeder Temperatur eine vollständige Vermischung gestattet, ist also:

$$a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}.$$

Man sieht, dass für $2\,a_{1 \cdot 2} < a_1 + a_2$ sich die beiden Stoffe vollständig mischen können, welches auch die Temperatur sei. Sowie jedoch $a_{1 \cdot 2}$ unter $\sqrt{a_1\,a_2}$ fällt, kann die Mischung nur oberhalb einer bestimmten Temperatur erzielt werden.

§ 20. Man kann dem Ausdruck

$$\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2\,a_{1 \cdot 2}}{b_1\,b_2}$$

eine ziemlich einfache Deutung geben. Betrachten wir die Trennungsfläche der beiden nicht gemischten Flüssigkeiten beim absoluten Minimum des Volumens. Die Grössen $\frac{a_1}{b_1^{\,2}}$ und $\frac{a_2}{b_2^{\,2}}$ stellen dann die Kräfte dar, welche die Molekeln verhindern, durch die Trennungsfläche zu gehen, während $2\frac{a_{1 \cdot 2}}{b_1\,b_2}$ die Kraft darstellt, welche den Durchgang befördert. Ist keine Molecularbewegung vorhanden, so entspricht die Gleichung

$$\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2\,a_{1 \cdot 2}}{b_1\,b_2} = 0$$

dem Gleichgewicht dieser Kräfte. Doch genügt die geringste Molecularbewegung, um den Durchgang der Molekeln durch die Trennungsfläche und somit die Vermischung der Flüssigkeiten hervorzurufen. Für positive Werthe von

$$\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2\,a_{1 \cdot 2}}{b_1\,b_2}$$

muss die Molecularbewegung ein bestimmtes Maass überschreiten, um die Mengung zu bewirken. Die Gleichung (a) oder

$$MRT = 2\,b_1^{\,2}\,b_2^{\,2}\left(\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2\,a_{1 \cdot 2}}{b_1\,b_2}\right) f(b_1\,b_2)$$

ergiebt die Temperatur, welche der erforderlichen Molecularbewegung entspricht.

Die Gleichung (a) gestattet noch eine andere einfache Deutung. Die Grösse $-\frac{a_x}{b_x}$ stellt die potentielle Energie dar, welche das Gemenge beim absoluten Minimum seines Volums besitzt. Für die nicht gemengten Stoffe sind

$$-(1-x)\frac{a_1}{b_1} \quad \text{und} \quad -x\frac{a_2}{b_2}$$

dieselben Grössen. Daraus folgt, dass

$$-\frac{a_x}{b_x}+(1-x)\frac{a_1}{b_1}+x\frac{a_2}{b^2}$$

die Zunahme der potentiellen Energie angiebt, welche durch die Mengung hervorgebracht wird. Ist sie negativ, so erfolgt die Mengung von selbst, ohne Dazwischenkunft einer Molecularbewegung, d. h. bei jeder, auch bei der niedrigsten Temperatur.

Da

$$\frac{a_x}{b_x}=\frac{a_1(1-x)^2+2\,a_{1\cdot 2}\,x(1-x)+a_2x^2}{b_1(1-x)+b_2x}=$$

$$=(1-x)\frac{a_1}{b_1}+x\frac{a_2}{b_2}+\frac{x(1-x)}{b_1(1-x)+b_2x}\left\{\frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1\,b_2}-\frac{a_1}{b_1{}^2}-\frac{a_2}{b_2{}^2}\right\}b_1\,b_2,$$

so ist der letzte Theil des letzten Gliedes der Energieverlust, welcher durch die Mengung beider Stoffe bedingt wird.

Ein positiver Werth von

$$\frac{a_1}{b_1{}^2}+\frac{a_2}{b_2{}^2}-\frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1\,b_2}$$

zeigt ebenso, dass die Mengung unter Zunahme der potentiellen Energie erfolgt; sie muss somit durch die Molecularbewegung hervorgebracht werden, und die Gleichung (a) giebt die untere Grenze der dazu erforderlichen Temperatur an. Es wird überflüssig sein, zu bemerken, dass die vorstehenden Betrachtungen sich auf die Bildung eines vollständigen Gemenges beziehen; eine theilweise Mengung muss bei jeder Temperatur stattfinden.

§ 21. Wenn man den zweiten Differentialquotienten von b nach x gleich Null setzen kann, so kann die Gleichung der Spinodalcurve wie folgt geschrieben werden:

$$MRTv^3-2\,a(v-b)^2=\frac{\frac{x(1-x)}{2\,a}\left(v\frac{\partial a}{\partial x}-2\,a\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2}{1-\frac{x(1-x)}{2\,a\,MRTv}\left(2\,a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2\right)}. \quad (1)$$

Der Factor im Nenner

$$2\,a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2$$

hat einen von x unabhängigen Werth, nämlich $4(a_1a_2-a_{1\cdot 2}{}^2)$. In dem besonderen Falle, dass $a_1a_2=a_{1\cdot 2}{}^2$, ist die Gleichung (1) vom dritten Grade in Bezug auf v. Von den drei Werthen von v, welche somit gegebenen Werthen von x und T entsprechen, giebt es indessen einen, welcher ausserhalb der Fläche ψ belegen ist, weil er $v<b$ ergiebt. Setzt man $x=0$

ıs erste Glied der Gleichung
en einheitlichen, nicht zerleg-
, welche den Koëfficienten $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$
ıner dieser Werthe ist reell, aber $< b$,
keinem möglichen Falle. Die beiden
Temperaturen unterhalb der kritischen,
rselben.[1]) Die reellen Wurzeln der
ısserhalb der Wurzeln der Gleichung,
Verschwinden des zweiten Gliedes erhält,
ehr, je mehr letzteres zunimmt. Der Werth
es, welches für $x = 0$ und $x = 1$ Null ist,
des Gebietes ein Maximum, welches in-
ht zusammenfällt.
^{2} wird die Gleichung vom vierten Grade
ndessen ist die neue Wurzel negativ und hat daher für
Aufgabe keinerlei Bedeutung. Da der Nenner des
Gliedes einen Werth > 1 hat, nähern sich die beiden
der Binodalcurve, mit anderen Worten, sie entfernen
niger von den beiden Zweigen, die durch die Projectionen
ıexionspunkte der senkrechten Durchschnitte der Fläche
gebildet werden. In diesem Falle bilden also die beiden
Zweige der Binodalcurve Curven, welche das Gebiet ohne besonders ausgeprägte Inflexionen nach der Seite der kleinen
Volume durchschreiten. Daraus folgt, dass die Fläche nur
eine Falte aufweist.

Wenn im Gegentheil $a_1 a_2 > a_{1\cdot2}{}^2$ und daher das zweite Glied des Nenners wegen seines Zeichens negativ bleibt, so kann das zweite Glied der Gleichung (1) einen erheblichen Werth erhalten und die beiden Zweige können sich beträchtlich von einander entfernen. Die Trennung spricht sich besonders deutlich an der Seite der kleinen Volume aus, die Spinodalcurve kann die Gerade $v - b$ schneiden und alsdann tritt nothwendigerweise die zweite Falte auf.

Obwohl demnach das Zeichen von $a_1 a_2 - a_{1\cdot2}{}^2$ von vorwiegendem Einfluss auf die Gestaltung der Fläche erscheint,

---

[1]) Die kritische Temperatur eines einheitlichen Stoffes ist nach unserer Bezeichnungsweise gegeben durch $MRT \frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x}$.

und obwohl z. B. die Zahl
vierten Grades in v nach d
lich ist, lässt eine eingehe
für die Zweige der auf die
welche uns vom practisc
können, weil sie die Pr
Fläche ψ sind, das Zeiche

$$\frac{\partial^2 \overline{\,b\,}}{\partial x^2}$$

ein noch wichtigeres Kennzeichen abgiebt.

Bei tiefen Temperaturen, und wenn $a_1\, a_2 > a_{1 \cdot 2}{}^2$, kann zwischen den beiden genannten Zweigen eine geschlossene Curve existiren, welche die Punkte anzeigt, oberhalb deren die Fläche nach allen Seiten concav ist.

Sowie die Temperatur über die kritische Temperatur eines der beiden Stoffe hinausgeht, umfasst die Spinodalcurve nicht mehr die ganze Breite des Gebietes; man kann ihre äussersten Grenzen finden, indem man die Punkte aufsucht, für welche die Gleichung (1) ergiebt:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) = \infty.$$

Die auf S. 153 meiner Schrift „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ verzeichneten Beobachtungen können durch den Gang der Spinodalcurve in diesem Falle erklärt werden. Es zeigt sich dann aber, dass in diesem Falle die beiden Falten, welche wir in der Fläche unterschieden haben, in Bezug auf ihre Bildungsweise anders angesehen werden müssen. Wenn die kritische Temperatur des Gemenges (bestimmt durch den Werth von $\frac{a}{b}$) regelmässig von einem Stoffe zum anderen abnimmt, so bilden sie sich folgendermaassen. Es sei $T_{k_2} > T_{k_1}$. Für einen Werth von T, welcher etwas unter T_{k_2} liegt, bildet sich für $v = 3\, b_1$ eine Falte, deren Faltenpunkt bei fallender Temperatur sich nicht nur in der Richtung der Falte verschiebt, sondern auch noch, z. B. im Falle eines Gemenges von CO^2 und $Cl\,H$, nach der Seite der kleinen Volume abweicht.

In der Fig. 5 ist die voll ausgezogene Linie, die Binodalcurve und die punktirte die Spinodalcurve für eine Temperatur, welche sich dem Werthe T_{k_1} zu nähern beginnt. Auch in diesem Falle kann man die koexistirenden Phasen finden, indem man jedesmal eine Doppeltangentialebene legt. Die Punkte A und B bilden das erste Paar zusammengehöriger Punkte. Während aber auf der Seite von A die aufeinander folgenden Punkte sich nahe bleiben, entfernen die auf der Seite von B befindlichen sich bald merklich. Von beiden Seiten treffen sich die Punkte in C. Beim Punkte P, wo die Tangente an der Binodalcurve parallel der Volumaxe ist, liegt die Grenze der Gemenge, welche bei der gegebenen Temperatur

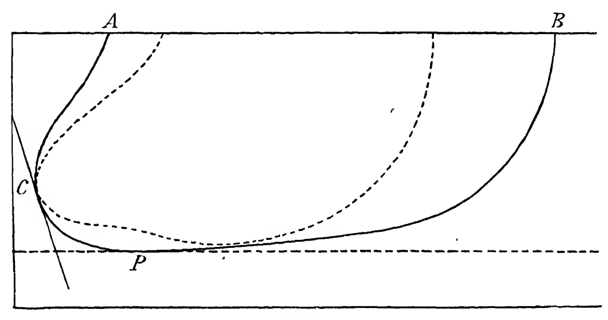


Fig. 5.

zwei verschiedene Phasen bilden können. Der Punkt P stellt die Phase dar, welche man den kritischen Punkt des Gemenges nennt. Doch genügt diese Temperatur keineswegs dem Werth $\frac{8}{27}\frac{a}{b}$. Für diesen letzteren Werth kann der Punkt P sogar in das Gebiet der labilen Zustände fallen.

Der Punkt P wird bestimmt, indem man in die Gleichung

$$\frac{dp}{dx}\left\{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\} > 0$$

die Bedingung einführt:

$$\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} = \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p,$$

woraus

$$\frac{dp}{dx} = \infty.$$

Bei dieser Temperatur aber, oder bei einer tieferen, in der Nachbarschaft von P, hat sich bereits eine seitliche Abweichung gebildet, und schon bevor die Temperatur auf T_{k_1} gesunken ist, hat sich der Faltenpunkt auf der ersten Binodalcurve gezeigt. Die Gestalt, welche für sehr niedrige Temperaturen das Aussehen einer einzigen Falte hat, ist in Wirklichkeit eine doppelte Falte, wobei die zweite Falte nur einen Theil der ersten bildet.

Wenn $\frac{a}{b}$ einen Maximal- oder Minimalwerth hat, so wird der Fall noch verwickelter. Es kann dann geschehen, dass die Binodalcurve in zwei getrennte Theile zerfällt.

Zweites Kapitel.

Auf den vorhergehenden Seiten habe ich meine „Moleculartheorie eines Körpers, u. s. w.“, wie dieselbe im Jahre 1890 in den Arch. Neerl. **24**. p. 1—56 erschienen und, von Ostwald übersetzt, in der Zeitschr. f. physik. Chem. **5**. p. 133—173 aufgenommen ist, unverändert übergenommen. Ich hielt es für nothwendig, diese Arbeit ungeändert überzunehmen, weil die Untersuchungen, welche nach Anlass meiner Theorie über Gemenge zweier Körper von Kuenen, Verschaffelt, Hartmann, van der Lee, Quint, Cunaeus und mir selber angestellt sind, sich ganz dieser Abhandlung anschliessen, und die Citate, welche in diesen späteren Untersuchungen vorkommen, anders ihre Bedeutung verlieren würden. Ueberdies haben nähere Untersuchung und nachträgliche Ueberwiegungen keine Abänderung gebracht in den Regeln, welche ich in dieser „Moleculartheorie“ niedergelegt habe. Dennoch erkenne ich, dass die grosse Gedrängtheit, welche ich mir beim Niederschreiben zum Ziele setzte, der Deutlichkeit geschadet hat, sodass es wünschenswerth erscheint, verschiedene Punkte ausführlicher zu erläutern und in weiterem Maassstab die Folgerungen hervorzuheben. Darum werde ich in den nachfolgenden Paragraphen verschiedene Untertheile der Theorie näher erläutern und auf ihre Bedeutung aufmerksam machen. In der Hauptsache werde ich dabei den Inhalt meiner Vorträge über Thermodynamik wiedergeben, insofern es die Anwendung auf Gemenge betrifft.

§ 1.

Die Zustandsgleichung.

Die Thermodynamik lehrt, dass alle Gleichgewichtserscheinungen und alle kalorischen Grössen bei umkehrbaren Prozessen

vorhergesagt und berechnet werden können — vorausgesetzt, dass man die Zustandsgleichung für eine homogene Phase kennt. Sie besteht aus einer Reihe von Beziehungen zwischen kalorischen und thermischen Grössen, wie ich dieselben nennen werde.[1] Dieses hat zu zweierlei Versuchen geführt — entweder zum Versuch die Zustandsgleichung herzuleiten, indem man bezüglich der kalorischen Grössen gewisse Voraussetzungen machte — oder umgekehrt zum Versuch, die Zustandsgleichung unabhängig festzusetzen, und sie dann zur Bestimmung der kalorischen Grössen zu benutzen.

Die Versuche zur Herleitung der Zustandsgleichung aus kalorischen Beziehungen haben zu keinem Resultat führen können, weil es kein führendes Princip giebt zur à-prioristischen Festsetzung solcher Relationen. Und demjenigen, welcher die ganze anorganische Natur als ein grosses mechanisches Problem betrachtet (und was ist sie anders als eine unübersehbare Reihe von Gleichgewichten und Bewegungen), ist es deutlich, dass nur der andere Weg zu fruchtbaren Resultaten wird führen können. Aus mechanischen Principien wird folglich, unabhängig von anderen thermodynamischen Betrachtungen, die Zustandsgleichung gefunden werden müssen.

Folgt man dabei dem Weg, welcher auf S. 60 des ersten Theils (Nachtrag zum Kap. VI) gefolgt ist, so findet man für ein homogenes Gemenge, aus wieviel Bestandtheilen dieses auch bestehen möge, eine Gleichung von der Gestalt

$$(N + N_1)(v - b) = \tfrac{1}{3} \Sigma m V_z^2,$$

wobei natürlich alle die Fragen, welche für einen einfachen Körper nicht beantwortet sind, auch für das Gemenge unbeantwortet bleiben. Der Umstand, dass die Zustandsgleichung nicht vollständig bekannt ist, wird selbstverständlich zur Folge haben, dass auch verschiedene Fragen bezüglich der Gleichgewichtserscheinungen noch der Beantwortung harren. Längere Zeit sogar habe ich geglaubt, dass es voreilig wäre, an einer Theorie der Gemenge zu arbeiten, bevor die Fragen, welche

[1] In der Beziehung $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ nenne ich $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T$ eine kalorische, und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ eine thermische Grösse.

einen einheitlichen Körper betreffen, gelöst seien. Von diesem Gedanken bin ich zurückgekommen. Es hat sich ergeben, dass das ganze Verhalten von Gemischen qualitativ, wenn nicht quantitativ, durch die angenäherte Form der von mir angenommenen Zustandsgleichung

$$(N + N_1)(v - b) = \Sigma \tfrac{1}{3} m V_z^2$$

erklärt werden kann. Dieser Ausdruck ist auf S. 3 reducirt zu

$$\left[p + \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{1\cdot 2}x(1-x) + a_2 x^2}{v^2}\right]\left[v - \left(b_1(1-x)^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + 2b_{1\cdot 2}x(1-x) + b_2 x^2\right)\right] = MRT.$$

Man vergleiche hierbei die Bemerkung, welche in Kap. III. gemacht werden wird. Es bedarf kaum der Bemerkung, dass hierbei vorausgesetzt wird, dass bei allen Verdichtungs- oder Verdünnungsgraden und bei aller Aenderung im Mischungsverhältniss keine Aenderung in der Molecülzahl eintritt — dass also weder Association, weder Dissociation, noch chemische Verbindungen stattfinden.

So lange das Gemisch in homogener Phase bleibt, verhält es sich wie ein einheitlicher Stoff, welcher einen Werth für a und b gleich a_x und b_x hätte, und gelten dafür somit alle Bemerkungen, welche im ersten Theile dieser Schrift für einen einheitlichen Stoff gemacht sind. Auch das Gesetz der übereinstimmenden Zustände muss folglich dabei angewendet werden können, und es wird also auch die Rede sein von übereinstimmender Temperatur und Druck. Nur sind, was alsdann kritische Temperatur und Druck genannt werden muss, keine Beobachtungsgrössen, ausgenommen in einem Falle, nl. im Falle eines Gemisches, welches unweit der kritischen Umstände ungeändert in Zusammensetzung überdestilliren würde. (Kap. III). Bei der Anwendung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände muss bei einem homogenen Gemenge als kritische Temperatur genommen werden $RT_k = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$, als kritischer Druck $p_k = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b^2_x}$, und als kritisches Volum $v_k = 3\,b_x$.

§ 2.

Prüfung der Zustandsgleichung an den Beobachtungen. Annäherungsgesetze für Gemische.

Auf den folgenden Seiten ist die gegebene Zustandsgleichung geprüft an Beobachtungen von Kuenen, Verschaffelt und Quint. Die Beobachtungen von Kuenen befinden sich in seiner Habilitationsschrift (Leiden 1892), die von Verschaffelt und Quint in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899, und in ihren Dissertationen (Leiden 1899 und Amsterdam 1900).

Diese Seiten sind eine Uebersetzung von drei Mittheilungen, mit der Ueberschrift „Volum- und Druckcontraction", ebenfalls zu finden in den Versl. K. A. v. W. Amst. 1899. Die Vergleichung mit den Beobachtungen von Quint ist hinzugefügt.

---

1. Die Voraussetzung Amagat's (C. R. 11. Juillet 1898), dass in einem Gemenge jedes Gas erachtet werden kann dasjenige Volum einzunehmen, welches es einzeln unter dem nämlichen Druck und bei der nämlichen Temperatur einnehmen würde, kommt überein mit der Voraussetzung, dass bei Mischung unter konstantem Druck keine Volumänderung stattfindet, und dass somit weder von positiver noch von negativer Contraction die Rede wäre. Da bei grossen Dichten (Flüssigkeiten) die Mischung im Allgemeinen mit Contraction verbunden ist, so kann der Satz, auch für geringe Dichten, nur als Annäherung gemeint sein. Für geringe Dichten kann dieser Satz an der Zustandsgleichung eines Gemenges geprüft werden.

Für eine moleculare Menge eines Gemisches, enthaltend $M_1(1-x)$ und $M_2 x$ Gewichtseinheiten, gilt:

$$p v = MRT\frac{v}{v-b_x} - \frac{a_x}{v},$$

oder angenähert:

$$p v = MRT - \frac{1}{v}(a_x - b_x MRT). \tag{1}$$

Für jede der Komponenten würde für eine moleculare Menge gelten:

$$p v_1 = MRT - \frac{1}{v_1}(a_1 - b_1 MRT) \tag{2}$$

und

$$p v_2 = MRT - \frac{1}{v_2}(a_2 - b_2 MRT). \tag{3}$$

Setzen wir

$$v = v_1 (1 - x) + v_2 x + \Delta_v,$$

und berücksichtigen wir, dass

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{1 \cdot 2} x (1 - x) + a_2 x^2$$

und

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{1 \cdot 2} x (1 - x) + b_2 x^2$$

ist, so erhalten wir, wenn wir von Gleichung (1) subtrahiren die Summe von $(1 - x)$ mal die Gleichung (2) und x mal die Gleichung (3):

$$p\Delta_v = - \frac{1}{v}(a_x - b_x MRT) + \frac{(1-x)(a_1 - b_1 MRT)}{v_1} + \frac{x(a_2 - b_2 MRT)}{v_2}.$$

Da sowohl pv wie pv_1 und pv_2 annäherungsweise $= MRT$ sind, so können wir schreiben:

$$MRT\Delta_v = [a_1 (1-x) + a_2 x - \{a_1 (1-x)^2 + 2 a_{1 \cdot 2} x (1-x) + a_2 x^2\}] -$$
$$- MRT[b_1 (1-x) + b_2 x - \{b_1 (1-x)^2 + 2 b_{1 \cdot 2} x (1-x) + b_2 x^2\}],$$

oder

$$\Delta_v = x(1 - x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2 a_{1 \cdot 2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2})\right]. \qquad (4)$$

Aus dieser Gleichung (4) geht hervor 1. dass der absolute Werth der Volumänderung bei gegebener Temperatur unabhängig ist von dem Druck, unter welchem die Mischung stattfindet, natürlich solange dieser unterhalb der Grenze bleibt, für welche obige Berechnungen noch als genügende Annäherungen erlaubt sind; 2. dass der Maximalwerth dieser Volumänderung gefunden wird für $x = \frac{1}{2}$, somit wenn die zu mischenden Stoffe gleiches Volum haben. So wird für Luft, welche aus O_2 und N_2 zusammengesetzt wird $\left[x(1 - x) = \frac{4}{25}\right]$, die Volumänderung nur $\frac{16}{25}$ von derjenigen betragen, welche gefunden wird, wenn gleiche Volumina O_2 und N_2 gemischt werden $\left[x(1 - x) = \frac{1}{4}\right]$, wobei selbstverständlich die Mengen so gewählt werden müssen, dass in beiden Fällen das Totalvolum der zu mischenden Stoffe gleich gross ist; 3. dass es von dem Werth des Ausdrucks

$$\frac{a_1 + a_2 - 2\,a_{1 \cdot 2}}{1 + \alpha\, t} - (b_1 + b_2 - 2\,b_{1 \cdot 2}) \tag{5}$$

abhängen wird, ob negative oder positive Contraction stattfindet.

Da in der Zustandsgleichung als Volumeinheit das Volum gesetzt ist, welches eine moleculare Menge unter dem Druck von 1 Atm. und bei 0° C. einnimmt, so ist die Grösse Δ_v auch in dieser Einheit ausgedrückt.

Die Volumeinheit in den drei Gleichungen (1), (2) und (3) ist wohl nicht absolut gleich, wegen der verschiedenen Grösse der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze, aber der Einfluss dessen kann bei diesen Rechnungen als Abweichung höherer Ordnung vernachlässigt werden.

Gehen wir über zur Discussion des Ausdrucks (5), so bemerken wir in erster Stelle, dass $b_1 + b_2 - b_{1 \cdot 2}$ gleich 0 setzen bedeutet, dass man das Kernvolum eines Gemenges gleich der Summe der Kernvolumen der Componenten annimmt. Schon der Umstand, dass es leichter ist in einem gegebenen Raum beliebig gestaltete Körper, welche zusammen ein bestimmtes Volum einnehmen, unter zu bringen, wenn diese Körper in der Grösse verschieden sind, als wenn sie alle gleich gross sind, macht es jedoch wahrscheinlich, dass das Kernvolum eines Gemenges von Molekülen verschiedener Grösse kleiner sein wird als viermal das thatsächliche Volum. Bei der Herleitung der Zustandsgleichung, wobei jedoch die Moleküle als Kugeln gedacht sind, hat sich dieses dann auch aus der Rechnung herausgestellt, und es ist für den Werth von $b_1 + b_2 - 2\,b_{1 \cdot 2}$ gefunden:[1])

$$b_1 + b_2 - 2\,b_{1 \cdot 2} = \tfrac{3}{4}\left(\sqrt[3]{b_2} - \sqrt[3]{b_1}\right)^2 \left(\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}\right),$$

ein Ausdruck, welcher immer positiv ist. Andererseits lehrt dieser Ausdruck, welcher $= 0$ ist wenn $b_1 = b_2$, und positiv sowohl wenn $b_1 > b_2$ als wenn $b_1 < b_2$, dass für eine geringe Grössendifferenz der Werth von $b_1 + b_2 - 2\,b_{1 \cdot 2}$ sehr gering ist. Dürften wir ihren Werth vernachlässigen, so hängt es nur vom Zeichen von $2\,a_{1 \cdot 2} - a_1 - a_2$ ab, ob es eine oder keine Contraction bei der Mischung geben wird.

---

[1]) Moleculartheorie S. 26.

Wenn $2\,a_{1\cdot 2} - a_1 - a_2$ positiv ist, so wird die Mischung durch die Molecularkräfte gefördert. Denken wir uns nl. die zwei Gase vor der Mischung, durch eine mathematische Ebene getrennt, so sind $\frac{a_1}{v_1^2}$ und $\frac{a_2}{v_2^2}$ die Kräfte, welche sich der Mischung entgegensetzen, und ist $\frac{2\,a_{1\cdot 2}}{v_1\,v_2}$ die Kraft, welche die beiden Körper durch die Grenzebene hinzieht. In unserem Fall kann $v_1 = v_2$ gesetzt werden, und es ergiebt sich somit das Zeichen von $2\,a_{1\cdot 2} - a_1 - a_2$ als entscheidend.

Im Allgemeinen werden wir zu der Erwartung berechtigt sein, dass wenn die Mischung durch die Molecularkräfte gefördert wird, und wenn der Mischung zufolge ein kleineres Molecularvolum vom Totalvolum subtrahirt werden muss, beide Umstände positive Contraction (negativer Werth von Δ_v) verursachen.

Dürften $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ und $b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2}$ beide positiv sein, so besteht eine Grenztemperatur, unterhalb welcher Δ_v positiv, und oberhalb welcher Δ_v negativ ist, ebenso wie dieses für die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz bei einem einheitlichen Stoffe der Fall ist. Aber im Allgemeinen ist zu erwarten, dass $-\Delta_v$ (die Volumcontraction) klein sein wird, und dass somit der Amagat'sche Satz mit hohem Grade von Annäherung gelten wird, wenigstens in allen den Fällen, wobei die zu mischenden Stoffe wenig in Eigenschaften verschieden sind. Zunächst weil $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ und $b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2}$ beide $= 0$ sind, wenn die Stoffe identisch sind, und wir also setzen können, dass der Werth dieser Grössen, bei geringer Verschiedenheit, klein sein wird bezüglich jedes der Glieder, aus welchen sie bestehen: z. B. dass $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ klein sein wird bezüglich a_1 oder a_2, und $b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2}$ klein bezüglich b_1 oder b_2. Zweitens wegen des Factors $x(1-x)$; für Luft beträgt dieser Factor nur $\frac{4}{25}$.

An den Zahlen, welche Amagat für Luft von gewöhnlicher Temperatur angiebt (C. R. Acad. des Sciences, 11. Juillet 1898) und welche bei einem Druck von 100 Atm. anfangen, ist unsere Gleichung (4) wohl nicht zu prüfen, da diese für so hohe Drucke keinen genügenden Annäherungsgrad besitzt, und weil Amagat selber zum Schluss kommt, dass die gefundene Abweichung innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler fällt.

Es wäre wünschenswerth, dergleichen Beobachtungen bei gleichem Volum für Stoffe anzustellen, welche weit in physikalischen Eigenschaften auseinander laufen. Zur Prüfung wäre dann auch die Gleichung (4) durch eine andere, welche mit höherem Annäherungsgrad gelten würde, zu ersetzen. Das Glied $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ wäre dann auch, wenn die Volumen v_1, v_2 und v merkbar verschieden sind, zu ersetzen durch

$$v_1\, v_2 \left[\frac{a_1}{v_1^{\,2}} + \frac{a_2}{v_2^{\,2}} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{v_1\, v_2}\right],$$

ein Ausdruck, welcher bei geringer Dichte an $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ kann gleichgesetzt werden, aber welcher bei zunehmender Dichte sich mehr und mehr nähert zu

$$b_1\, b_2 \left(\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - 2\,\frac{a_{1\cdot 2}}{b_1\, b_2}\right).$$

Obgleich wir nicht zu der Erwartung berechtigt sind, dass (was aus der angenäherten Gleichung folgern würde) der Werth von Δ_v vollkommen constant bleiben wird bei jedem Dichtigkeitsgrade, und jedenfalls der Vorbehalt gemacht werden muss, dass stets entweder zwei Gasphasen oder zwei Flüssigkeitsphasen gemischt werden sollen, so lässt sich doch erwarten, dass ihr Werth innerhalb gewisser endlicher Grenzen wird einbegriffen bleiben, und dass somit, was bei zwei kleinen Volumen (Flüssigkeitsvolumen) relativ gross scheinen kann, bei den sehr grossen Gasvolumen wird vernachlässigt werden können.

Die Grösse Δ_v ist von Kuenen[1]) bei Gemengen von CO_2 und CH_3Cl beobachtet und positiv gefunden. Es ist zu bedauern, dass er nicht versucht hat den Werth von Δ_v zu bestimmen, doch wohl die Druckvermehrung angiebt, welche angebracht werden muss um die eingetretene Volumvergrösserung zu neutralisiren. Jetzt müssen wir, um unser Resultat bestätigt zu finden, nl. dass Δ_v nicht $= 0$ ist, doch über den ganzen Verlauf der Isotherme einen Werth von der nämlichen Grössenordnung besitzt, verwickelte Rechnungen anstellen. Hätte er sich zu der Beobachtung von Δ_v beschränkt, so hätte er unzweifelhaft aus seinen Beobachtungen zu der Quasiconstanz von Δ_v geschlossen haben, und eine Näherungsregel haben geben können, an welche ich jetzt Amagat's Namen

[1]) Dissertation, Leiden 1892.

meine anknüpfen zu müssen, sei es dann auch, dass Amagat's Regel $\Delta_v = 0$ ersetzt werden muss durch Δ_v annäherungsweise constant.

Die langwierigen Rechnungen, welche erforderlich sein würden, um aus Kuenen's Angabe der Druckvermehrung, nöthig um Δ_v zu neutralisiren, diese Grösse Δ_v zu berechnen, werde ich hier umgehen, doch mich mit einer Approximation genügender Annäherung begnügen, um zu schliessen, dass die verschiedenen Δ_v bei Kuenen's Beobachtungen Grössen gleicher Ordnung müssen gewesen sein.

Aus

$$p = \frac{MRT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt

$$-\frac{dp}{dv} = \frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3},$$

oder

$$-MRT\frac{dp}{dv} = p^2 - \frac{a^2}{v^4} + \frac{2abMRT}{v^3(v-b)},$$

somit angenähert

$$-MRT\frac{dp}{dv} = p^2 - \frac{a(a-2bMRT)}{v^4}.$$

Wir können also aus

$$\Delta_v = \frac{(1+\alpha t)(\Delta p)'}{p^2}$$

die Grösse Δ_v angenähert berechnen.

Druckänderung bei Mischung.

Druck	Mischverhältniss	Druck nach der Mischung			
		160° C	130° C	100° C	70° C
10 Atm.	3/4	10,06	10,07	10,08	10,08
	1/2	10,04	10,05	10,07	10,10
	1/4	—	10,06	10,07	10,09
30 Atm.	3/4	30,67	30,85	31,20	—
	1/2	30,56	30,81	31,25	—
	1/4	—	30,78	31,06	—
50 Atm.	3/4	52,4	54,4	—	—
	1/2	52 1	54,3	—	—

Nehmen wir als Beispiel aus der hier reproducirten Tabelle von Kuenen, $t = 130^0$ C. und $x = \frac{3}{4}$, so finden wir bei

$$p = 10 \qquad \Delta_v = 0{,}0010$$
$$p = 30 \qquad \Delta_v = 0{,}0014$$
$$p = 50 \qquad \Delta_v = 0{,}0026.$$

Auch aus Kuenen's Zahlenwerthen, von welchen er selber bemerkt, dass sie ziemlich unregelmässig vertheilt sind, erhalten wir den Eindruck, dass die genaue Bestimmung an die Grenze der Beobachtungsfehler reicht.

Aus den Beobachtungen bei 160^0 C. finden wir bei $x = \frac{3}{4}$:

$$p = 10 \qquad \Delta_v = 0{,}0009^5$$
$$p = 30 \qquad \Delta_v = 0{,}0011^8$$
$$p = 50 \qquad \Delta_v = 0{,}0015^2.$$

Nach der Formel (4) muss bei höherer Temperatur Δ_v kleiner sein, was auch bei den berechneten Werthen bestätigt gefunden wird; im Uebrigen zeigen sie nicht so schnelle Zunahme bei 433^0 C. wie bei 403^0 C. Doch ich wiederhole, was ich schon bemerkt habe, dass, obgleich die Annäherungsformel einen constanten Werth für diese Grösse angiebt, wir genauerer Formeln bedürften, um den wirklichen Verlauf anzugeben.

Vergleichen wir zur Beurtheilung des Annäherungsgrades, mit welchem der Amagat'sche Satz gilt, die berechnete Grösse Δ_v mit dem Werth von Δ_p, wenn wir mit Δ_p den Druckunterschied bezeichnen mit dem Druck, welchen es geben würde, falls das Dalton'sche Gesetz gültig wäre.

Denken wir uns in einem Volum v erst $1 - x$ Molecüle der ersten Art, und nennen wir den alsdann herrschenden Druck p_1. Nachher x Molecüle der zweiten Art mit dem Druck p_2. Und schliesslich das Gemisch mit dem Druck p. Dann ist

$$\Delta_p = p - (p_1 + p_2).$$

Im ersteren Falle ist das Molecularvolum $= \frac{v}{1-x}$, im zweiten Falle $= \frac{v}{x}$, und für das Gemisch $= v$. Wir haben also die drei folgenden Beziehungen:

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

$$p_1 = \frac{MRT(1-x)}{v - b_1(1-x)} - \frac{a_1(1-x)^2}{v^2}$$

und

$$p_2 = \frac{MRTx}{v - b_2 x} - \frac{a_2 x^2}{v^2},$$

und daraus annähernd:

$$\Delta_p = p - (p_1 + p_2) = \frac{2 MRT b_{1\cdot 2}\, x(1-x) - 2 a_{1\cdot 2}\, x(1-x)}{v^2},$$

oder

$$\Delta_p = 2 \frac{(1+\alpha t) b_{1\cdot 2} - a_{1\cdot 2}}{v^2} x(1-x). \tag{6}$$

Beschränken wir uns bei der Diskussion des Werthes von Δ_p zunächst zu diesem Nährungsausdruck, so ersehen wir 1., dass Δ_p in hohem Maasse von der Dichte abhängig ist, nl. der zweiten Potenz der Dichte proportional; 2., dass Δ_p in der nämlichen Weise von der Zusammensetzung des Gemenges abhängig ist als Δ_v und 3., dass das Vorzeichen von Δ_p vom Zeichen von $(1 + \alpha t) b_{1\cdot 2} - a_{1\cdot 2}$ abhängig ist. Dieser Ausdruck kann nicht als gering betrachtet werden, und verschwindet keineswegs, wenn die zwei zu mischenden Körper identisch sind.

In jenem Falle ist $b_{1\cdot 2} = b_1$ und $a_{1\cdot 2} = a_1$, und die Grösse von Δ_p ist also von der nämlichen Ordnung wie die Abweichung des Druckes bei der Untersuchung des Boyle'schen Gesetzes, und ist dann auch wie diese dem Quadrat des Volums verkehrt proportional. Auch für Δ_p giebt es eine Temperatur, wobei sie gleich Null ist, ebenso wie dieses der Fall ist mit $p - p'$, wenn p' der Druck ist, welcher nach dem Boyle'schen Gesetze herrschen würde, und p der beobachtete Druck. Unterhalb jener Temperatur ist Δ_p negativ, oberhalb derselben dagegen positiv. Die Uebereinstimmung in dem Verlauf von Δ_p mit dem von $p - p'$, wenn man das Volum fortwährend verkleinert, ist fast vollkommen.

Ebenso wie bei fortgesetzter Volumverkleinerung in denjenigen Fällen, wo $p - p'$ bei grossem Volum negativ ist, ein Maximalwerth für diese Differenz gefunden wird, und ein Volum

erreicht werden kann, wobei $p - p'$ wiederum gleich Null ist, um bei noch weiterer Volumverminderung einen Zeichenwechsel zu erleiden, ist dieses mit Δ_p der Fall.[1])

Um dieses zu zeigen, darf man sich jedoch nicht mit dem angenäherten Werth der Gleichung (6) begnügen.

Ein genauerer Werth für Δ_p ist:

$$\Delta_p = 2x(1-x)\left[b_{1\cdot 2}(1+a_x)(1-b_x)\frac{(v-f)(1+\alpha t)}{(v-b_x)[v-b_1(1-x)](v-b_2 x)} - \frac{a_{1\cdot 2}}{v^2}\right], \quad (7)$$

wenn wir mit f die Grösse bezeichnen

$$(b_1 + b_2)\, x\,(1-x) + \frac{[b_2 x - b_1(1-x)]^2}{2\, b_{1\cdot 2}}.$$

Berechnet man $p - p'$, so findet man:

$$p - p' = \frac{(1+a)(1-b)\,b\,(1+\alpha t)}{v\,(v-b)} - \frac{a}{v^2}.$$

Ist $a > (1+a)(1-b)\,b\,(1+\alpha t)$, so ist bei grossem Volum $p - p'$ negativ und bei

$$v < \frac{b}{1 - \frac{b}{a}(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}$$

dagegen positiv.

Nun ist Δ_p wohl von verwickelterer Gestalt als $p - p'$. Aber dieses ist doch mehr scheinbar als wirklich.

Ist $a_{1\cdot 2} > b_{1\cdot 2}(1+a_x)(1-b_x)(1+\alpha t)$, so ist Δ_p negativ bei grossem Volum, aber positiv dagegen für v unweit b_x. Dass auch für andere Werthe von v, z. B. zwischen b_x und $b_1(1-x)$ wiederum Zeichenwechsel eintreten würde, hat für die Wirklichkeit keine Bedeutung, weil ein Volum $v < b_x$ das Gemisch nicht mehr enthalten kann.

Eine Reihe von Werthen für Δ_p, welche Kuenen aus seinen Beobachtungen über Gemenge von CO_2 und CH_3Cl angiebt, und welche wir hier reproduciren,[2]) können zur Prüfung der hier erörterten Eigenschaft von Δ_p benutzt werden.

---

[1]) Diese Resultate sind schon von Margules aus den Beobachtungen von Andrews hergeleitet. Wiener Sitz.-Ber. 1889, **98**, S. 885. Man vergl. auch B. Galitzine, Wied. Ann. **41**.

[2]) Dissertation, Leiden 1892.

Abweichung vom Dalton'schen Gesetz.

Volum	Misch-verhältniss	160° C.		130° C.		100° C.		70° C.	
		p	$\varDelta$	p	$\varDelta$	p	$\varDelta$	p	$\varDelta$
0,015	$^3/_4$	74,43	−5,9	62,8	−6,8	50,0	− $8,9^5$	35,7	−11,7
	$^1/_2$	81,14	−9,1	71,3	−9,9	60,0	−11,9	48,8	−13,2
	$^1/_4$		—	78,5	−7,4	68,3	− 8,8	57,7	−10,4
0,030	$^3/_4$	44,5	−1,6	39,7	−2,0	34,5	−2,6	28,93	− 3,35
	$^1/_2$	46,2	−2,9	41,8	−3,2	37,0	−3,7	32,21	− 4,10
	$^1/_4$		—	43,9	−2,1	39,5	−2,5	34,94	− 2,96
0,045	$^3/_4$	31,58	−0,78	28,59	−0,96	25,46	−1,22	22,13	— 1,55
	$^1/_2$	32,30	−1,38	29,50	−1,52	26,55	−1,78	23,62	− 1,95
	$^1/_4$		—	30,50	−0,93	27,69	−1.16	24,83	− 1,36
0,060	$^3/_4$	24,46	−0,46	22,30	−0,56	20,06	−0,70	17,72	− 0,90
	$^1/_2$	24,83	−0,81	22,79	−0,89	20,66	−1,04	18,55	− 1,14
	$^1/_4$		—	23,35	−0,55	21,30	−0,66	19,23	− 0,78

$\varDelta = p - (p_1 + p_2)$.

In der annähernden Gleichung (6) ändert sich der Werth von $\varDelta_p$ nicht, wenn man x mit $1 - x$ verwechselt. In der genaueren Gleichung (7) ist dieses nicht mehr vollkommen richtig, aber erst bei sehr kleinen Volumen muss sich diese Asymmetrie merkbar fühlen lassen.

Nun findet Kuenen bei 130.3° C.:

bei $v = 0{,}06$ und $x = \frac{1}{4}$ $\varDelta_p = -0{,}55$ Atm.
$x = \frac{3}{4}$ $\varDelta_p = -0{,}56$ „

bei $v = 0{,}045$ und $x = \frac{1}{4}$ $\varDelta_p = -0{,}93$ „
$x = \frac{3}{4}$ $\varDelta_p = -0{,}96$ „

bei $v = 0{,}03$ und $x = \frac{1}{4}$ $\varDelta_p = -2{,}1$ „
$x = \frac{3}{4}$ $\varDelta_p = -2{,}0$ „

bei $v = 0{,}015$ und $x = \frac{1}{4}$ $\varDelta_p = -7{,}4$ „
$x = \frac{3}{4}$ $\varDelta_p = -6{,}8$ „

Bei niedrigen Temperaturen ist die Übereinstimmung nicht so gut als in obiger Tabelle für die drei erstgenannten Volumen, aber im Allgemeinen besser als beim letzten Volum.

Die Regel, dass $\varDelta_p$ proportional $x(1-x)$ ist, bringt mit sich, dass für $x=\frac{1}{2}$ ein Werth gefunden werden muss, welcher $\frac{4}{3}$ mal grösser ist als für $x=\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$. Aus Kuenen's Zahlen wird dafür gewöhnlich ein grösseres Verhältniss gefunden. Bei $t = 130.3^0$ C. ist dieses gefundene Verhältniss bei den vier genannten Volumen:

$$\frac{0{,}89}{0{,}555}, \quad \frac{1{,}52}{0{,}945}, \quad \frac{3{,}2}{2{,}05}, \quad \frac{9{,}9}{7{,}1},$$

folglich Werthe zwischen 1,6 und 1,4.

Bei $t = 100^0$ C. wird gefunden:

$$\frac{1{,}04}{0{,}68}, \quad \frac{1{,}78}{1{,}19}, \quad \frac{3{,}7}{2{,}55}, \quad \frac{11{,}9}{8{,}875},$$

und somit Zahlenwerthe zwischen 1,5 und 1,35.

Aber bei $t = 70^0$ C. können wir die gefundenen Verhältnisse wohl $=\frac{4}{3}$ setzen.

Die Abhängigkeit von $\varDelta_p$ vom Volum, welche nach den Bemerkungen, nach Anlass der Gleichung (7) gemacht, weniger gross sein muss als nach den umgekehrten Quadraten der Volumina folgern würde, kann durch die Kuenen'schen Zahlen bestätigt erachtet werden. So findet Kuenen bei $v = 0{,}06$ $\varDelta p = 0{,}81$, bei $v = 0{,}03$ $\varDelta_p = 2{,}9$ und bei $v = 0{,}045$ $\varDelta_p = 1{,}38$, u. s. w.

Die Abhängigkeit von der Temperatur, wofür nach (6) gelten sollte:

$$(-\varDelta_p)_{t_2} - (-\varDelta_p)_{t_1} = 2\frac{\alpha\, b_{1\cdot 2}(t_1 - t_2)}{v^2}\, x(1-x),$$

und nach welcher Formel bei gleichem x und v die Differenzen der beobachteten Werthe von $\varDelta_p$ den Temperaturdifferenzen proportional sein sollten, stimmt nicht gut. Doch bei alle diesem darf nicht übersehen werden, dass die $\varDelta_p$ schon Differenzen von beobachteten Grössen sind, und also nicht die beobachteten Grössen selber, während die $-(\varDelta_p)_{t_2} - (-\varDelta_p)_{t_1}$ wiederum Differenzen von diesen Differenzen sind. Darum bleibt es zu bedauern, dass nur so wenig Beobachtungen dieser Untersuchung zu Diensten stehen — und insbesondere, dass Amagat seine angefangenen Versuche über Gemische von CO_2 und N_2 nicht hat fortsetzen können.[1])

[1]) C. R. Acad. des Sciences. 11. Juillet 1898.

Wenn man versucht, aus dem beobachteten Werth von Δ_p einen Werth für $a_{1\cdot 2}$ zu berechnen, z. B. aus der Beobachtung bei $v = 0{,}06$, $x = \frac{3}{4}$, $t = 100^0$ C., welcher $\Delta_p = -0{,}7$ lieferte, so gelingt dieses natürlich erst, nachdem $b_{1\cdot 2}$ ein Werth zugetheilt ist. Setzen wir dafür 0,0024, ein Werth, welcher zwischen $b_1 = 0{,}0020$ und $b_2 = 0{,}0029$ liegt, während ein Fehler in diesem Werth relativ wenig Einfluss auf den zu berechnenden Werth von $a_{1\cdot 2}$ ausüben wird. Dann haben wir:

$$= 0{,}7 \times 0{,}0036 \times \frac{8}{3} + 0{,}00328 = 0{,}010.$$

en's Zahlen für die Druckcontraction
on $a_{1\cdot 2}$, mit Hülfe der angenäherten

	0,06	$v = 0{,}045$	$v = 0{,}03$
x — /4	0,0105	0,0117	0,0101
$x = {}^1/_2$	0,0112	0,0109	0,0104
$x = {}^3/_4$	0,0116	0,0114	0,0110

$t = 100^0$ C.	$v = 0{,}06$	$v = 0{,}045$	$v = 0{,}03$
$v = {}^1/_4$	0,0096	0,0095	0,0093
$v = {}^1/_2$	0,00108	0,0105	0,0099
$v = {}^3/_4$	0,00100	0,0099	0,0095

$t = 130{,}3^0$ C.	$v = 0{,}06$	$v = 0{,}045$	$v = 0{,}03$
$x = {}^1/_4$	0,0088	0,0086	0,0086
$x = {}^1/_2$	0,0099	0,0097	0,0093
$x = {}^3/_4$	0,0089	0,0087	0,0084

Für die Berechnung von $a_{1\cdot 2}$ aus den bei $v = 0{,}015$ von Kuenen angegebenen Zahlen besitzt die angenäherte Gleichung (6) keine genügende Genauigkeit mehr.

Auch aus diesen Werthen von $a_{1\cdot 2}$ ergiebt sich, was auch bei den a_1 und a_2 gewöhnlich gefunden wird, die unerklärte Erscheinung, dass dieselben bei niedrigeren Temperaturen zunehmen. Der Vortheil der Gleichung, welcher dazu gedient hat sie zu berechnen, ist der, dass diese Gleichung unabhängig von den möglichen Aenderungen gilt, welche in den Werthen von a_1 und a_2

durch Temperaturänderung eingetreten sein dürften. Und so ist eine genaue Bestimmung von $-\Delta_p$ bis jetzt noch die beste Methode, um wenigstens eine Beziehung zwischen $a_{1\cdot 2}$ und $b_{1\cdot 2}$ zu liefern. Die Veränderlichkeit von $a_{1\cdot 2}$ mit der Temperatur wäre somit für sich kein Grund, die gefundenen Werthe von $a_{1\cdot 2}$ in Zweifel zu ziehen. Es giebt jedoch einen Umstand, welcher mich zweifeln macht, nl. dieser, dass nach früher von mir erhaltenen Resultaten[1]) $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ negativ sein würde für CO_2 und CH_3Cl, oder $a_{1\cdot 2} > \frac{a_1 + a_2}{2}$, und dieses würde einen grösseren Werth für $a_{1\cdot 2}$ erfordern, als aus Kuenen's Werthen für $-\Delta_p$ gefunden wird. Damit die Beziehung $a_{1\cdot 2} > \frac{a_1 + a_2}{2}$ erfüllt sei, sollte z. B. bei $t = 70^0$ C. $a_{1\cdot 2} > 0{,}0126$ sein, während aus der Berechnung von $-\Delta_p$, $a_{1\cdot 2}$ höchstens $= 0{,}0116$ gefunden ist. Dass aus Kuenen's Beobachtungen $a_{1\cdot 2} < \frac{a_1 + a_2}{2}$ hervorgeht, wird bestätigt durch die Beobachtung, dass die Mischung von CO_2 und CH_3Cl Volumvergrösserung giebt.

Wäre dieses thatsächlich so, dann würde daraus hervorgehen, dass ich in meiner „Angenäherten Regel für den Verlauf der Faltenpunktscurve eines Gemisches" noch mehr Zurückhaltung hätte beachten müssen. Obgleich ich dort davor gewarnt habe, dass die wirkliche Faltenpunktscurve von den gezeichneten Curven abweichen wird, so meinte ich doch, dass diese Abweichungen nicht so gross sein würden, dass die verschiedenen Typen unerkennbar sein könnten. Und eine derart grosse Ab-Abweichung hat dann doch in diesem Falle wirklich existirt.

Blicken wir noch einmal auf die zwei hier besprochenen Regeln, $\Delta_v = 0$ und $\Delta_p = 0$, zurück, so giebt es Anlass, die erste Regel als ein Annäherungsgesetz zu bezeichnen. Ueber den ganzen Verlauf der Isotherme, von einem unendlich grossen Volum bis zu einem, wo der Körper den kleinstmöglichen Volum einnimmt, möge Abweichung bestehen, die Abweichung bleibt innerhalb endlicher Grenzen. Die zweite Regel, welche bei unendlicher Verdünnung vollkommen erfüllt ist, würde völlig ungereimt sein, wenn wir diese auch bei Flüssigkeitsvolumen anwenden würden. Ein derartiges Gesetz

[1]) Versl. K. A. v. W. Amst. 27 Nov. 1897.

kann ein Grenzgesetz genannt werden. Von diesem Gesichtspunkt betrachtet, ist auch das Boyle'sche Gesetz kein Annäherungsgesetz, doch nur ein Grenzgesetz.

---

2. Man kann für einen einheitlichen Stoff die Frage aufwerfen, um wieviel bei gegebenem Druck und bei gegebener Temperatur das Volum von dem verschieden ist, welches es würde eingenommen haben, falls es dem Boyle'schen Gesetz vollkommen gehorcht hätte.

Nennen wir das wirkliche Volum v_1, und das, welches der Stoff nach dem Boyle'schen Gesetze einnehmen würde, v', so fragen wir also nach dem Werth von $v' - v$. Sei die betrachtete Menge die des Moleculargewichts.

Aus

$$p = \frac{MRT}{v'} = \frac{MRT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt:

$$v' = \frac{v}{1 + \frac{b}{v-b} - \frac{a}{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)} \frac{1}{v}}.$$

Setzen wir

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)} = a',$$

so finden wir:

$$v' - v = \frac{a' - b\frac{v}{v-b}}{\frac{v}{v-b} - \frac{a'}{v}} = \frac{a'v(v-b) - bv^2}{v^2 - a'(v-b)},$$

oder

$$v' - v = \frac{a' - b - \frac{a'b}{v}}{1 - \frac{a'}{v} + \frac{a'b}{v^2}}.$$

Bei $v = \infty$ finden wir für die Volumverminderung, zufolge der Ursachen, welche einen Körper vom Boyle'schen Gesetz abweichen lassen, den Werth $a' - b$.

Hätten wir das Problem nicht vollständig lösen können, doch uns mit einer ersten Annäherung begnügt, so würden wir diesen besonderen Werth $a' - b$ als anscheinend allgemein gefunden haben. Ebenso habe ich in meiner vorhergehenden Mittheilung für Δ_v gefunden:

$$\varDelta_v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}}{(1+\alpha_x)(1-b_x)(1+\alpha\,t)} - (b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2})\right],$$

doch allein, weil auch damals der Werth von $\varDelta_v$ nur annäherungsweise gesucht war — und die Frage ist nicht ohne Bedeutung: Kann der wirkliche Verlauf von $\varDelta_v$ angegeben werden? Für die Grösse $v' - v$, für welche der genaue Werth oben gefunden ist, ist dieses selbstverständlich möglich — und es wird möglich sein zu zeigen, dass für $\varDelta_v$ ein ähnlicher Verlauf zu erwarten ist.

Gehen wir dazu über, den Werth von

$$v' - v = \frac{a' - b - \frac{a'\,b}{v}}{1 - \frac{a'}{v} + \frac{a'\,b}{v^2}}$$

zu diskutiren, so bemerken wir in erster Linie, dass für $v = \frac{a'\,b}{a' - b}$ der Werth von $v' - v$ gleich 0 ist. Dies ist der nämliche Werth, für welchen in meiner vorhergehenden Mittheilung die dort besprochene Grösse $p - p' = 0$ ist.

Nun können jedoch, wenn man bei $v = \infty$ anfängt und zu stets kleineren Volumen übergeht, zwei Fälle stattfinden.

Der Werth von $v' - v$ kann beim Verkleinern von v entweder fortwährend zu 0 absteigen, oder er kann erst zu einem gewissen Maximum hinangestiegen sein, um nachher abzusteigen. Ob das eine oder das andere geschieht, wird vom Werth von $\frac{a'}{b}$ abhängen. Schreiben wir

$$v' - v = \left(a' - b - \frac{a'\,b}{v}\right)\left(1 + \frac{a'}{v}\right)$$

in erster Annäherung, oder

$$v' - v = a' - b + \frac{a'\,(a' - 2\,b)}{v},$$

so ersehen wir, dass solange $a' > 2\,b$ ist, $v' - v$ anfangs zunehmen wird, und umgekehrt. Die Bedingung $a' > 2\,b$ führt zu $\frac{T_k}{T} > \frac{16}{27}$. Solange also $T < \frac{27}{16}\,T_k$ ist, wird $v' - v$ mit Zunahme anfangen, und umgekehrt. Die Bedingung, dass der Grenzwerth von $v' - v$ positiv ist, ist $a' > b$ oder $T < \frac{27}{8}\,T_k$. Das Resultat ist somit, dass für die Hälfte der Temperaturen, für

welche $v' - v$ positiv ist, diese Grösse anfangs noch grösser werden wird.

Dieses Ergebniss wird einige Abänderung erleiden, wenn wir auch die Veränderlichkeit von b mit dem Volum in Rechnung ziehen. Für dieses specielle Problem genügt es, das erste Correctionsglied zu kennen. Aber solange nicht der vollständige Werth von b bekannt ist, scheint es vielleicht angemessen, b als unveränderlich zu betrachten — auch, weil die in dieser Voraussetzung gefundenen Gesetze gewöhnlich viel einfacher sind. Erst wenn eine genügende Anzahl vertrauenswerthe Beobachtungen vorhanden sind, an welchen das Resultat dieser und ähnlicher Betrachtungen geprüft werden kann, giebt es Anlass zu der Untersuchung, ob dieses und weitere Correctionsglieder von b die Abweichungen erklären können.

Betrachten wir b als unabhängig vom Volum, so finden wir durch Differenzirung von $v' - v$, dass ein Maximalwerth gefunden wird bei

$$\frac{v}{b} = \frac{a'}{a' - 2b}.$$

Damit v positiv gefunden werde, muss $a' > 2b$ sein, was mit dem Obigen übereinstimmt.

Substituiren wir diesen Werth von $\frac{v}{b}$ in $v' - v$, so finden wir für den Maximalwerth von $v' - v$:

$$(v' - v)_{\max} = \frac{b}{\frac{4b}{a'} - 1} = \frac{b}{\frac{32}{27}\frac{T}{T_k} - 1}.$$

Naturgemäss wird es angemessen sein, uns auf Temperaturen oberhalb der kritischen zu beschränken. Unterhalb dieser Temperatur ist ja $v' - v$ nicht unzweideutig bestimmt, und sogar hat die Frage nach dem Werth von $v' - v$ für solche Punkte auf der theoretischen Isotherme, wofür der Druck negativ sein könnte, keinen Sinn. Nehmen wir also als äussersten Fall $T = T_k$, so ist der Maximalwerth von $v' - v$ zu $\frac{27}{5}b$ hinangestiegen.

Für den Werth des Verhältnisses zwischen dem Maximalbetrage von $v' - v$ und dem Anfangswerthe finden wir:

$$\frac{1}{\left(\frac{32}{27}\frac{T}{T_k}-1\right)\left(\frac{27}{8}\frac{T_k}{T}-1\right)},$$

wobei T zwischen $\frac{27}{16}T_k$ und T_k einbegriffen bleiben muss. Dieses Verhältniss, welches bei $T=\frac{27}{16}T_k$ der Einheit gleich ist, erreicht bei $T=T_k$ den Werth 2,27.

Wir können uns jetzt für alle Temperaturen oberhalb der kritischen eine Anschauung bilden des Verlaufes von $v'-v$.

1. Für $T>\frac{27}{8}T_k$ ist der Grenzwerth von $v'-v$ negativ, nl. $=b\left(\frac{27}{8}\frac{T_k}{T}-1\right)$, und folglich einbegriffen zwischen $-b$ und 0. Für abnehmende Werthe von v erniedrigt sich der Betrag, bis er bei $v=b$ den Werth $-b$ erreicht. Es giebt weder ein Maximum, noch ein Minimum, und der Verlauf ist somit höchst einfach.

2. Für $T<\frac{27}{8}T_k$ und $>\frac{27}{16}T_k$ ist der Grenzwerth positiv und zwischen 0 und b einbegriffen. Für abnehmende Werthe von v wird $v'-v$ kleiner und kleiner und endigt wiederum mit $-b$. Für einen gewissen Werth von v ist $v'-v$ folglich gleich 0. Dieser Werth von v ist oben berechnet und $=\frac{a'b}{a'-b}$ gefunden, wofür geschrieben werden kann:

$$v=\frac{b}{1-\frac{8}{27}\frac{T}{T_k}}.$$

Dieser Werth von v liegt somit zwischen ∞ und $2b$.

Es ist ebenso wenig wie im vorhergehenden Fall von einem Maximalwerth die Rede.

3. Für $T<\frac{27}{16}T_k>T_k$ ist der Grenzwerth von $v'-v$ zwischen b und $2^3/_8\,b$ begriffen. Bei abnehmendem Volum fängt $v'-v$ zu steigen an, bis ein gewisser Maximalwerth erreicht ist, welcher jedoch höchstens 2,27 mal den Grenzwerth beträgt, um sodann zu fallen, den Werth 0 zu erhalten, und zu endigen mit $-b$.

4. Für Werthe von $T<T_k$ haben nur diejenigen Werthe von v eine praktische Bedeutung, welche ausserhalb der Grenzen

der koexistirenden Gas- und Flüssigkeitsvolumen liegen — und es verliert $v' - v$ sogar seine theoretische Bedeutung für solche Volumen, für welche der Druck auf der theoretischen Isotherme negativ ist. Für $T = \frac{27}{32} T_k$ berührt die Isotherme die v-Axe bei $v = 2b$. Die Grösse $v' - v$ ist daselbst somit unendlich gross, weil für $p = 0$ auch $v' = \infty$ ist. Aber das bedeutet keineswegs, dass für die bei dieser Temperatur realisirbaren Volumina der Werth von $v' - v$ zu einem derart hohen Betrag ansteigen wird. Nehmen wir z. B. $T = \frac{27}{32} T_k$. Um nun zu finden, wieviel $v' - v$ höchstens betragen kann, hat man den Werth von v für gesättigten Dampf zu suchen — und dieser Werth in der Formel

$$v' - v = \frac{a' - b - \frac{a' b}{v}}{1 - \frac{a'}{v} + \frac{a' b}{v^2}}$$

zu substituiren. Wir können in diesem Falle $\frac{b}{v} = \frac{1}{25}$ setzen — und da für jene Temperatur $a' = 4b$ ist, so finden wir:

$$v' - v = b \frac{3 - \frac{4}{25}}{\left(1 - \frac{2}{25}\right)^2},$$

somit einen nur wenig höheren Werth als der Grenzwerth. Wenn man die Sättigungscurve entlang geht von $T = T_k$ bis zu sehr niedrigen Temperaturen, wobei die Dampfvolumen sehr gross sind, so kann vielleicht im Anfang ein hoher Werth gefunden werden, doch schon sehr bald muss dieser Werth der Einheit sehr nahe werden.

Mit Hülfe der Kenntniss von $v' - v$ können wir zum Verlauf von Δ_v, d. h. der Volumzunahme, wenn zwei Körper sich unter constantem Druck vermischen, schliessen. Nennen wir das Molecularvolum des einen Componenten unter dem gegebenen Druck v_1, des zweiten Componenten v_2 und des Gemisches v, so sind v_1', v_2' und v' alle $= \frac{MRT}{p}$, und es ist somit $v_1' = = v_2' = v'$.

Statt $\Delta_v = v - (1 - x)v_1 - x v_2$ kann also geschrieben werden:

$$\Delta_v = (1 - x)(v_1' - v_1) + x(v_2' - v_2) - (v' - v),$$

und wir finden folglich Δ_v aus den Werthen von $v' - v$ für jeden der Stoffe.

Für $v_1 = v_2 = v = \infty$ finden wir:

$$\Delta_v = (1 - x)(a_1' - b_1) + x(a_2' - b_2) - (a_x' - b_x).$$

Setzen wir $(1 + a_1)(1 - b_1)$, $(1 + a_2)(1 - b_2)$ und $(1 + a_x)$ $(1 - b_x)$ gleich 1, so erhalten wir Gleichung (4) meiner vorhergehenden Abhandlung. Auch damals wurde beim Gleichsetzen von $p v_1$, $p v_2$ und $p v$ eine gleiche Annäherung erzielt. Aber aus der Weise, in welcher wir hier diese Gleichung erhalten haben, geht deutlich hervor, dass

$$x(1 - x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}}{1 + \alpha t} - (b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2})\right]$$

nur der Grenzwerth von Δ_v bei unendlicher Verdünnung ist, und nun drängt sich die Frage hervor, ob bezüglich des Verlaufes von Δ_v mit zunehmendem Druck etwas Näheres wird herzuleiten sein, und vielleicht die Thatsache kann erklärt werden, dass die Zahlenwerthe, welche aus Kuenen's Beobachtungen berechnet werden können, nicht die Symmetrie zeigen, welche aus dem Faktor $x(1 - x)$ folgt, und welche sich in seinen Beobachtungen bezüglich Δ_p so deutlich ausspricht.

Setzt man an der Stelle von $v_1' - v_1$, $v_2' - v_2$ und $v' - v$ die gefundenen Werthe, so findet man:

$$\Delta_v = (1 - x)\frac{a_1' - b_1 - \frac{a_1' b_1}{v_1}}{1 - \frac{a_1'}{v} + \frac{a_1' b_1}{v_1^2}} + x\frac{a_2' - b_2 - \frac{a_2' b_2}{v_2}}{1 - \frac{a_2'}{v_2} + \frac{a_2' b_2}{v_2^2}} - \frac{a_x' - b_x - \frac{a_x' b_x}{v}}{1 - \frac{a'_x}{v} + \frac{a'_x b_x}{v^2}},$$

wo v_1, v_2 und v die Volumen sind, welche von den Komponenten und vom Gemenge unter gleichem Druck eingenommen werden.

So lange wir uns auf grosse Volumen beschränken, können wir jedoch v_1, v_2 und v einander gleich setzen, und wir finden dann für das zweite Glied von Δ_v (das, welches durch v dividirt und werden muss) den Werth

$$(1 - x)\,a_1'(a_1' - 2\,b_1) + x\,a_2'(a_2' - 2\,b_2) - a_x'(a_x' - 2\,b_x).$$

Das Vorzeichen dieser Grösse für die verschiedenen Werthe von x wird entscheiden, ob Δ_v mit abnehmendem Werth von v zunehmen oder abnehmen wird, und der Werth dieser Grösse wird das Maass dieser Änderung angeben. Diese Grösse verschwindet für $x = 0$ und $x = 1$, und muss also $x(1 - x)$ als Factor besitzen. Wäre der übrigbleibende Factor von x unabhängig, so gäbe es wiederum Symmetrie im Werth von Δ_v, auch bei abnehmendem Volum. Ist dieser Factor jedoch von x abhängig, so bleibt wohl die Symmetrie im Grenzwerthe von Δ_v, aber diese Symmetrie muss mehr oder weniger schnell mit zunehmendem Druck verschwinden. Nun hat der übrigbleibende Factor folgende verwickelte Gestalt, welche ich in den fünf Theilen, in welchen derselbe gespaltet werden kann, angeben werde:

$$\left\{\begin{array}{lr} (3 - 3x + x^2)\, a_1'(a_1' - 2b_1) & (\alpha) \\ + (1 - x + x^2)\, a_2'(a_2' - 2b_2) & (\beta) \\ - 2(1 - x)^2 [a'_{1\cdot 2}(a_1' - 2b_1) + a_1'(a'_{1\cdot 2} - 2b_{1\cdot 2})] & (\gamma) \\ - 2x^2 [a'_{1\cdot 2}(a'_2 - 2b_2) + a_2'(a'_{1\cdot 2} - 2b_{1\cdot 2})] & (\delta) \\ - x(1 - x)[4a'_{1\cdot 2}(a'_{1\cdot 2} - 2b_{1\cdot 2}) + a_1'(a_2' - 2b_2) + & \\ \qquad + a_2'(a_1' - 2b_1)]\,. & (\varepsilon) \end{array}\right.$$

Setzt man $a_1' + a_2' - 2a'_{1\cdot 2} = \Delta_{a'}$, und $b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2} = \Delta_b$, so kann die Summe dieser fünf Glieder in die folgende Form gebracht werden:

$$(a_2' - a_1')[(a_2' - b_2) - (a_1' - b_1)] + 2\Delta_{a'}[(1 - x)(a_1' - b_1) + \\ + x(a_2' - b_2)] - 2\Delta_b[(1 - x)a_1' + x a_2'] - \\ - 2x(1 - x)\Delta_{a'}(\Delta_{a'} - 2\Delta_b).$$

Diese Grösse also, multiplicirt mit $\frac{x(1-x)}{v}$, stellt die erste Correction auf Δ_v dar, während $x(1 - x)(\Delta_{a'} - \Delta_b)$ den Grenzwerth dieser Grösse bezeichnet — sodass für x unweit 0 der Werth von Δ_v gleich

$$x(1-x)\left[(\Delta_{a'} - \Delta_b) + \frac{a_2' - a_1')[(a_2' - b_2) - (a_1' - b_1)] + 2\Delta_{a'}(a_1' - b_1) - 2\Delta_b a_1'}{v_1}\right]$$

ist, und für x unweit 1 gleich

$$x(1-x)\left[(\Delta_{a'} - \Delta_b) + \frac{(a_2' - a_1')[(a_2' - b_2) - (a_1' - b_1)] + 2\Delta_{a'}(a_2' - b_2) - 2\Delta_b a_2'}{v_2}\right].$$

Es besteht somit deutliche Asymmetrie, sobald $a_2' - b_2$ merkbar grösser ist als $a_1' - b_1$, aber die verschiedenen möglichen Fälle sind so zahlreich, dass es in Ermangelung experimentellen Materials einstweilen besser ist, die weitere Diskutirung auf sich beruhen zu lassen.

Dennoch muss bemerkt werden, dass die Asymmetrie nicht so gross ist, dass der Umstand zu erklären wäre, dass Kuenen's Werthe für $(\Delta_p)'$[1]) für $x = \frac{3}{4}$, $x = \frac{1}{2}$ und $x = \frac{1}{4}$ unter einander so wenig verschieden sind, während fast ausnahmslos der höchste Betrag bei $x = \frac{3}{4}$ angegeben wird.

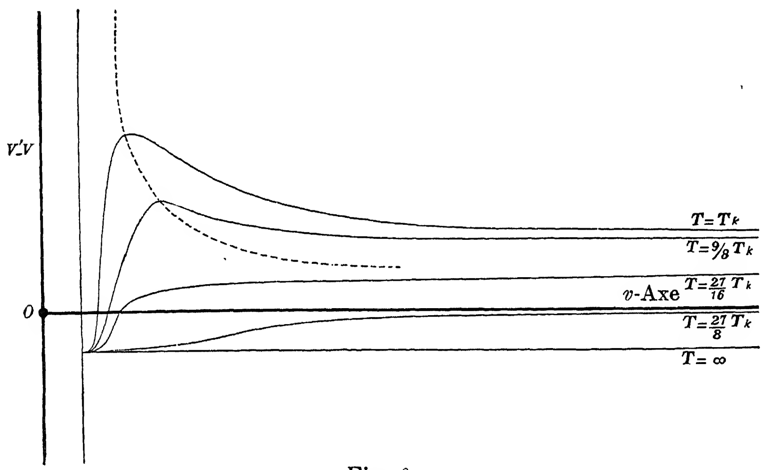


Fig. 6.

Da jedoch der genaue Werth von Δ_v zu verwickelte Rechnungen erfordert, um daraus allgemeine Folgerungen herzuleiten, so werden wir die graphische Darstellung zu Hülfe ziehen, damit wenigstens eine Vorstellung von dem Verlauf dieser Grösse gemacht werden könne.

Betrachten wir dazu den Ausdruck

$$\Delta_v = (1 - x)(v_1' - v_1) + x(v_2' - v_2) - (v_x' - v),$$

aus welchem hervorgeht, dass Δ_v als eine Resultante dreier einzelnen Grösse betrachtet werden kann, nl. von $v_1' - v_1$, $v_2' - v_2$ und $v' - v$. Jede dieser Grössen, welche oben diskutirt

---

[1]) Siehe die Tabelle S. 58.

sind, hat einen Verlauf, wie in der vorstehenden Fig. 6 dargestellt ist.

In genannter Figur sind als Axen angenommen v und $v' - v$. Der Ursprung ist der Punkt O. Bei $T = \infty$ ist $v' - v$ für alle Werthe von v gleich $-b$. In der Figur ist dafür eine der v-Axe parallele Gerade angegeben. Natürlich würde, wenn auch die Veränderlichkeit von b mit dem Volumen in Rechnung gezogen werden konnte, diese Gerade in eine Curve verändert werden müssen, welche bei grossem Volum sich zu der jetzt gezeichneten Lage asymptotisch nähert, und welche beim Grenzvolum der v-Axe merklich näher gerückt ist. Freilich, alle Kurven wären dadurch zu modificiren, insbesondere in der Region der kleinen Volumen.

Bei unendlichem Druck ist für alle Temperaturen der Werth von $v' - v$ gleich $-b$. Daher gehen alle Curven durch den nämlichen Punkt. Je nachdem die Temperatur sich erniedrigt, fangen die Curven bei unendlichem Volum höher an. Es sind gezeichnet die Curven für $T = \frac{27}{8} T_k$ (die Temperatur, wobei ein Körper bei unendlichem Volum dem Boyle'schen Gesetz folgt); für $T = \frac{27}{16} T_k$ (die Temperaturgrenze, wobei $v' - v$ einen Maximalwerth zu zeigen anfängt); für $T = \frac{9}{8} T_k$ und $T = T_k$.

Die Maxima liegen auf einer gleichschenkeligen Hyperbel, welche $v = 2\,b$ und $v' - v = b$ als Asymptoten hat.

Bei einigermassen grossen Volumen sind die verschiedenen Kurven nicht merklich von der v-Axe parallelen Geraden verschieden.

Sobald T unterhalb T_k fällt, kann die Grösse $v' - v$ sehr gross werden; dieses geschieht dann aber zwischen solchen Werten von v, welche innerhalb der Sättigungscurve liegen, und welche somit entweder ausnahmsweise, oder gar nicht realisirbar sind.

Hat man nun für beide Stoffe, aus welchem das Gemisch sich zusammensetzen wird, solche Curven construirt, deren Dimension und Gestalt von b und $\frac{a'}{b}$ abhängen werden, so erhält man daraus die graphische Darstellung von

$$(1 - x)(v_1' - v_1) + x(v_2' - v_2),$$

indem man jedesmal zwei Punkte dieser Curven durch eine Gerade vereinigt, und darauf einen Punkt nimmt, welcher die Gerade in umgekehrtem Verhältniss von x und $1 - x$ vertheilt. Die zwei gewählten Punkte müssen stets zu Werthen von v_1 und v_2 gehören, welche unter gleichem Drucke vorkommen. Die in dieser Weise erhaltene Curve wird um so mehr zu $v_1' - v_1$ sich nähern, desto kleiner x ist, und kann in gewisser Hinsicht als eine Mittelcurve betrachtet werden. Hat man nun auch $v' - v$ construirt, so findet man $\varDelta_v$, indem man die Differenz zwischen den Ordinaten der resultierenden Curve der zwei erstgenannten, und der letztgenannten nimmt, jedesmal für solche Werthe von v, welche bei gegebenem p vorkommen.

Obgleich aus dieser Constructionsart von $\varDelta_v$ der Verlauf dieser Grösse nicht in Einzelheiten folgt, so sind daraus doch wohl einige allgemeine Regeln zu ziehen. Wie schon bemerkt wurde, finden wir für $v = \infty$ den früheren Werth zurück, nl. $x(1 - x)(\varDelta_{a'} - \varDelta_b)$. Für den Grenzwerth an der anderen Seite finden wir:

$$-\varDelta_v = b_1(1 - x) + b_2 x - b_x = x(1 - x)\varDelta_b,$$

somit eine Contraction. In allen diesen Fällen, in welchen $\varDelta_{a'} - \varDelta_b$ positiv ist, wird es also auch einen Druck geben, unter welchem die Mischung ohne Volumänderung stattfindet. Bei grossen Volumen, wobei $v_1' - v_1$, $v_2' - v_2$ und $v' - v$ fast unverändert bleiben, wird $\varDelta_v$ auch nicht viel variieren, d. h. absolut betrachtet — aber relativ in Bezug auf den Grenzwerth würde dieses ansehnlich sein können. Doch jedenfalls erweist sich, dass wenn keiner der drei Stoffe, nl. die Componenten und das Gemisch sich merklich unterhalb der kritischen Temperatur befinden[1]), der absolute Werth von $\varDelta_v$ über den ganzen Verlauf der Isotherme innerhalb endlicher Grenzen bleibt.

Versuchen wir $\varDelta_p'$ direkt zu berechnen, nl. die Druckerhöhung, welche auf dem Gemisch angewendet werden soll,

---

[1]) Für das Gemisch wird hier unter kritischer Temperatur verstanden diejenige, welche aus a_x und b_x in der nämlichen Weise berechnet wird wie bei einem einheitlichen Stoffe.

damit das Volum gleich der Summe der einzelnen Volumen bleibt, so finden wir dafür folgenden Ausdruck:

$$\frac{\Delta_p'[v_1(1-x)+v_2 x]}{x(1-x)} =$$

$$= -\frac{\frac{v}{v-b_x}(b_1+b_2-2b_{1\cdot 2})+b_1\left(\frac{v_2-b_2}{v_1-b_1}-1\right)+b_2\left(\frac{v_1-b_1}{v_2-b_2}-1\right)}{(v_1-b_1)(1-x)+(v_2-b_2)x}(1+\alpha t)+$$

$$+\frac{a_1\frac{v_2}{v_1}+a_2\frac{v_1}{v_2}-2a_{1\cdot 2}}{v_1(1-x)+v_2 x}.$$

Für Volumen, welche nicht all zu klein sind, z. B. für die, welche bis 0,03 gehen, wäre annäherungsweise zu setzen:

$$\Delta_p' = \frac{x(1-x)}{[v_1(1-x)+v_2 x]^2}\left[\left(a_1\frac{v_2}{v_1}+a_2\frac{v_1}{v_2}-2a_{1\cdot 2}\right)-\right.$$

$$\left.-(b_1+b_2-2b_{1\cdot 2})(1+\alpha t)\right].$$

Lässt man v_1 und v_2 unverändert, und ändert man nur den Werth von x, so ist Δ_p' Maximum, wenn $\frac{x}{1-x}=\frac{v_1}{v_2}$. Dieses führt zu der Regel, das der Maximalwerth von Δ_p', welcher bei geringen Werthen von p bei Gemengen gleicher Zusammensetzung gefunden wird $\left(x=\frac{1}{2}\right)$, bei Druckerhöhung nach Gemischen übergeht, wo diejenige Componente in Uebermaass ist, welche am meisten zusammendrückbar ist. Da bei sehr geringen Volumen Δ_v sein Vorzeichen wechselt, so muss das auch mit Δ_p' der Fall sein.

Sei $a_1-b_1(1+\alpha t)=0$, so befolgt die erste Komponente das Boyle'sche Gesetz. Ebenso, wenn $a_2-b_2(1+\alpha t)=0$ ist, die zweite Componente. Ist $a_{1\cdot 2}-b_{1\cdot 2}(1+\alpha t)=0$, so gilt das Dalton'sche Gesetz. Und schliesslich, wenn $(a_1+a_2-2a_{1\cdot 2})-$ $-(b_1+b_2-b_{1\cdot 2})(1+\alpha t)=0$, so giebt es keine Volumcontraction, und gilt das Amagat'sche Gesetz. Bei alle diesem sind sehr grosse Gasvolumen vorausgesetzt. Nennen wir die Temperaturen, wobei diese vier Relationen erfüllt sind, t_a, t_b, t_c und t_d. Ist $t_a >$ $> t_b > t_c$, so ist auch $t_d > t_c$. Die Voraussetzung $t_a > t_b > t_c$ ist erfüllt, wenn von den beiden Componenten Gemische gebildet werden können, für welche die kritische Temperatur unterhalb

derjenigen der Componenten liegt[1]). Dann ist somit t_c der niedrigste dieser vier speciellen Temperaturen.

Umgekehrt wird t_c der höchste dieser vier Temperaturen sein, wenn es Gemische gäbe, deren kritische Temperatur höher ist als die der Componenten. Im Allgemeinen besteht zwischen diesen vier Temperaturen die Beziehung:

$$b_1 t_a + b_2 t_b = 2 b_{1 \cdot 2} t_c + (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2}) t_d.$$

Führen wir eine Temperatur t_m ein, derart dass

$$(b_1 + b_2) t_m = b_1 t_a + b_2 t_b,$$

so liegt t_m immer zwischen t_c und t_d, während die Entfernung zwischen t_m und t_c kleiner ist als die zwischen t_m und t_d.

---

3. Um bei Gemengen von zwei Stoffen über die Grösse der Volum- und Druckcontraction urtheilen zu können, wird es nöthig sein, dass man bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen die Drucke anzugeben weiss, unter welchen in gleichem Volum und bei gleicher Temperatur eine gleich grosse Molecülzahl gegenwärtig ist. Gäbe es keine Abweichung vom Boyle'schen Gesetz, so müssten die dazu erforderlichen Drucke gleich sein. Nimmt man für ein Gemisch als Zustandsgleichung an:

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = MRT,$$

so ist dass zweite Glied dieser Gleichung bei gegebener Temperatur nur constant für eine gleiche Anzahl Molecüle, und es wird folglich für gleiche Werthe von v der Werth von p, aus dieser Gleichung berechnet, der Druck sein, welche obiger Bedingung genügt. Nimmt man den Druck von 1 Atmosphäre als Druckeinheit an, und das Volum, welches eine moleculare Menge des Gemisches unter diesem Druck einnimmt, als Volumeinheit, so ist der Werth des zweiten Gliedes gleich

$$(1 + a_x)(1 - b_x)(1 + \alpha t),$$

wofür mit genügendem Annäherungsgrad geschrieben werden kann:

$$(1 + a_x - b_x)(1 + \alpha t).$$

---

[1]) Moleculartheorie, S. 20.

Nennen wir den Werth des Druckes, welcher als Druckeinheit gewählt ist, p_o, und das Volum, welches eine moleculare Menge unter diesem Druck bei 0^0 einnimmt, $(v_o)_x$, so wird die Zustandsgleichung:

$$\left[p + a_x p_o \frac{(v_o)_x{}^2}{v^2}\right] [v - b_x (v_o)_x] = p_o (v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)(1 + \alpha t),$$

aus welcher gefolgert werden kann, dass, wenn wir für verschiedene Gemische, bei gleichem v und bei gleicher t, den Werth von p derart annehmen, dass die ersten Glieder, und somit auch die zweiten Glieder gleich sind, der Bedingung genügt wird, dass in 1 cm^3 gleich viel Molecüle gegenwärtig sind.

Das einfache Resultat ist somit, dass man für die verschiedenen Gemische die Menge so wählt, dass

$$(v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)$$

gleich gross ist. Da $p_o (v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)(1 + \alpha t)$ der Grenzwerth des Produktes $p\, v$ ist, so wird also auch obiger Bedingung befriedigt, wenn dieser Grenzwerth für die verschiedenen Gemische gleich ist.

Bei den Beobachtungen über Gemenge von CO_2 und H_2 von Verschaffelt[1]) hat der Beobachter zur Bestimmung der Volumen, welche gleich viel Molecüle enthalten, einen Weg befolgt, welcher darauf hinauskommt, dass $(v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)$ bestimmt wird, während er meint, dass die Bestimmung des Grenzwerthes von $p\, v$ nicht zum Ziele führt. Ich meine dieses aus seiner Bemerkung auf S. 398 (l. c.) „Aus dem Gesichtspunkt u. s. w.“ schliessen zu müssen.

Wie dem auch sei, ich werde zeigen, dass beide Wege zum Ziele führen können. Zu gleicher Zeit wünsche ich zu untersuchen, inwiefern seine Beobachtungen mit der von mir gegebenen Zustandsgleichung in Uebereinstimmung sind. Aber erst eine Bemerkung über die richtige Gestalt der Zustandsgleichung eines Gemenges, d. h. über den Werth der Grössen a_x und b_x.

Ich habe dafür früher immer folgende Ausdrücke angenommen:

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2 x^2$$

---

[1]) Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899.

und

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2}\, x (1 - x) + b_2\, x^2.$$

Es ist leicht ersichtlich, dass, wenn man vollkommen genau sein will, zu setzen wäre:

$$a_x (v_o)_x^{\ 2} = a_1 (v_o)_2 (1 - x)^2 + 2\, a_{1\cdot 2} (v_o)_1 (v_o)_2\, x (1 - x) + a_2 (v_o)_2^{\ 2}\, x^2$$

und

$$b_x (v_o)_x \ = b_1 (v_o)_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2} \sqrt{(v_o)_1 (v_o)_2}\, x (1 - x) + b_2 (v_o)^2{}_2\, x^2.$$

Wären $(v_o)_1$, $(v_o)_2$ und $(v_o)_x$ an einander gleich zu setzen, so besteht zwischen den beiden Werthen von a_x und b_x keine Verschiedenheit; und jedenfalls wird, wenn die Beobachtungen über die Gemenge nicht den höchsten Genauigkeitsgrad besitzen, die Differenz kaum bemerkbar sein. Aber erstens braucht man, der vollkommenen Richtigkeit der theoretischen Betrachtungen wegen, den genauen Ausdruck zu kennen, und zweitens scheinen die Beobachtungen von Verschaffelt den hohen Genauigkeitsgrad beabsichtigt und vielleicht erreicht zu haben, wobei Abweichungen zwischen den beiden Werthen von a_x und b_x Einfluss ausüben könnten.

Gehen wir jetzt dazu über, zu untersuchen, inwiefern es Verschaffelt gelungen ist, die Volumina zu bestimmen, welche unter dem Druck von 1 Atm. eine gleiche Molecülzahl enthalten.

Er setzt zu diesem Zweck für $y = 1 + a_x - b_x$:

$$y = 0{,}99931 + 0{,}006\,(1 - x)^2.$$

Diese Formel liefert für H_2 $(x = 1)$ den Werth 0,99931. Für CO_2 $(x = 0)$ den Werth 1,0053, und für $x = \frac{1}{2}$ den Werth 1,00081. Mit Hülfe dieser drei, Beobachtungen entnommenen Werthen, hat er seine Formel berechnet, indem er voraussetzte, dass $y = a + b\,x + c\,x^2$ gesetzt werden dürfte.

Nach der Theorie muss der Factor, mit welchem $(v_o)_x$ zu multipliciren ist, damit gleich grosse Werthe bekommen werden, gleich sein an

$$(1 + a_x)(1 - b_x) = 1 + a_x - b_x.$$

Durch Annahme des letzteren Ausdruckes macht man schon eine Annäherung. Aber sogar mit dieser Annäherung findet man, da

$$(v_o)_1 (1 + a_1 - b_1) = (v_o)_2 (1 + a_2 - b_2) = (v_o)_x (1 + a_x - b_x)$$

ist, aus

$$y = 1 + a_x - b_x = 1 + \frac{a_1 (v_o)_1{}^2 (1-x)^2 + 2\, a_{1\cdot 2} (v_o)_1 (v_o)_2\, x\,(1-x) + a_2 (v_o)_2{}^2 x^2}{(v_o)_x{}^2} -$$

$$- \frac{b_1 (v_o)_1 (1-x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2} \sqrt{(v_o)_1 (v_o)_2}\, x\,(1-x) + b_2 (v_o)_2\, x^2}{(v_o)_x}$$

den Ausdruck

$$y = 1 + (1 + a_x - b_x)^2 \left[a_1 \frac{(1-x)^2}{(1 + a_1 - b_1)^2} + 2\, a_{1\cdot 2} \frac{x\,(1-x)}{(1 + a_1 - b_1)(1 + a_2 - b_2)} + \right.$$

$$\left. + a_2 \frac{x^2}{(1 + a_2 - b_2)^2} \right] - (1 + a_x - b_x) \left[b_1 \frac{(1-x)^2}{1 + a_1 - b_1} + \right.$$

$$\left. + 2\, b_{1\cdot 2} \frac{x\,(1-x)}{\sqrt{(1 + a_1 - b_1)(1 + a_2 - b_2)}} + b_2 \frac{x^2}{1 + a_2 - b_2} \right],$$

sodass wiederum nur bei einer neuen Annäherung ein Ausdruck von der Gestalt $y = a + b\,x + c\,x^2$ gefunden wird. Alle diesem kann Abweichung geben, aber dennoch wird der Fehler, welchen man mit der Annahme dieses Ausdrucks macht, gering bleiben — und meine Beschwerde gegen die Formel

$$y = 0{,}99931 + 0{,}006\,(1 - x)^2$$

ist dann auch eine andere.

Verschaffelt bemerkt selber, dass, wenn er zur Bestimmung der Werthe von a, b und c von anderen experimentellen Daten ausgegangen wäre, er die nachfolgende Formel gefunden hätte:

$$y = 0{,}9995 + 0{,}00136\ (1 - x) + 0{,}0056\ (1 - x)^2.$$

Aber er benutzt die erst gegebene — und nun will ich zeigen, dass die letztere nahezu in Uebereinstimmung mit seinen eigenen Beobachtungen ist, und dass die erstere jedenfalls nicht richtig sein kann.

Wenn man zwei Gase mit einander in allerlei Verhältnissen mischt, und das erste Gas (CO_2) weicht nach der einen Seite vom Boyle'schen Gesetz ab, während das andere Gas (H_2) nach der anderen Seite abweicht, so giebt es sicherlich ein Gemisch, welches bei grossem Volum dem Boyle'schen Gesetz folgt. Was bei einem einfachen Gas durch Temperaturerhöhung erzielt werden kann, geschieht alsdann durch

Aenderung des Mischungsverhältnisses. Für ein derartiges Gemenge ist $y = 1$. Aus der Formel

$$1 = 0{,}99931 + 0{,}006\,(1 - x)^2$$

geht hervor $x = \frac{2}{3}$ ungefähr. Aus der Formel

$$1 = 0{,}9995 + 0{,}00136\,(1 - x) + 0{,}0056\,(1 - x)^2$$

folgt $x = 0{,}8$.

Nun theilt Verschaffelt Beobachtungen mit für $x = 0{,}7963$ und $x = 0{,}6445$. Nimmt man die Producte pv für $x = 0{,}7963$, so findet man in Reihenfolge die Zahlen

1,0740 1,0756 1,0764 1,0749 1,0748.

Bei $v = 0{,}02$ ist dieser Werth noch 1,0750 und erst bei $v = 0{,}01$ ist er zu 1,0960 emporgestiegen.

Aus diesen Werthen von pv schliesst man, dass man es mit einem Gemisch zu thun hat, welches auf der Grenze steht, bei grossen Volumen dem Boyle'schen Gesetze zu gehorchen. Aus der langen Reihe grösserer Volumen, wobei thatsächlich Gleichheit dieses Productes gefunden ist, wäre eigentlich herzuleiten, dass es noch etwas im Sinne von CO_2 abweicht, und dass x also noch etwas grösser sein müsste, um ein Gemisch zu haben, welches nur bei sehr grossen Volumen dem Boyle'schen Gesetze folgt, aber doch vom Anfang an ein zunehmendes Product zeigt.

Nimmt man den Werth von pv beim Gemisch, wobei $x = 0{,}6445$ war, so findet man:

1,0431 1,0425 1,0413 1,0411 1,0413 1,041,

während bei $v = 0{,}02$ das Product zu 1,036 gefallen ist, und bei $v = 0{,}01$ noch weiter bis 1,021. Aus der erst gegebenen Werthreihe würde man vielleicht noch Zweifel hegen, ob auch dieses Gemisch vielleicht dem Boyle'schen Gesetze folgt, aber der Werth bei $v = 0{,}01$, welcher noch merklich kleiner geworden ist, entscheidet und zeigt überzeugend, dass dieses Gemisch noch im Sinne von CO_2 abweicht. Mein Schluss ist also, dass für das Gemenge, wofür $y = 1$ ist, der Werth von x nicht unterhalb 0,8 fallen kann.

Bei einem dergleichen Gemenge ist das Product pv gleich $1 + \alpha t$, oder ($t = 18^0$) $pv = 1{,}06606$. Für diesen Werth

fanden wir oben 1,074. Daraus würde hervorgehen, dass, wenn Verschaffelt das Volumen = 0,03 setzt, es thatsächlich = 0,02983 war. Da eine ähnliche Differenz auch bei den folgenden Volumen gefunden wird, so würde dieses bedeuten, dass er die Volumeneinheit ungefähr $^1/_2{}^0/_0$ zu gross genommen hat — ein Fehler, welcher den Betrag der oben erörterten Correctionen übersteigt. Wollte man diesem Fehler nicht beistimmen, so würde man das Gemenge, für welches $pv = 1 + \alpha t$ ist, bei geringeren Werthen von x suchen müssen, was, wie oben gezeigt wurde, mit dem Verlauf der Zusammendrückbarkeit streitig ist.

Nehmen wir 35,80 als Werth des Druckes, welchen ein Gas ausüben würde, falls es dem Boyle'schen Gesetz folgte. Dann finden wir bei jeder Beobachtungsreihe (Siehe Tabelle XII, S. 400 l. c.) beim Volum $x = 0,02983$ den Druck angegeben, welcher von 35,8 abgezogen werden muss, um den Einfluss der Abweichungen zu finden.

Setzen wir

$$35,8 - p = \frac{a_x - b_x\,(1 + \alpha\,t)}{v^2}\,,$$

so wird aus dieser angenäherten Beziehung $a_x - b_x\,(1 + \alpha t)$ für jedes Mischungsverhältniss berechnet werden können. Berechnet man $a_1 - b_1\,(1 + \alpha t)$ für CO_2, so findet man 0,00614; und für $a_2 - b_2\,(1 + \alpha t)$ bei H_2 findet man den Werth $- 0,000454$. Mit Hülfe dieser Werthe kann man in

$$y' = 1 + a_x - b_x(1 + \alpha\,t) = a' + b'x + c'x^2$$

die Constanten bestimmen, wenn man noch den Umstand benutzt, dass für $x = 0,8$, $y' = 1$ gefunden werden muss. Man findet dann:

$$y' = 0,999546 + 0,001189\,(1 - x) + 0,005405\,(1 - x)^2,$$

eine Gleichung, welche eine grosse Uebereinstimmung zeigt mit derjenigen, welche Verschaffelt nicht benutzen zu müssen meinte, und welche jetzt doch ganz aus seinen eigenen Beobachtungen hergegleitet ist.

In der nachfolgenden Tabelle finden wir den Werth von y für Werthe von $x = 0,1$, 0,2 etc.

x	y'
$x = 0$	$y' = 1{,}00614$
0,1	1,00499
0,2	1,00396
0,3	1,00303
0,4	1,00220
0,5	1,00149
0,6	1,00089
0,7	1,00039
0,8	1,00000
0,9	0,99972
1	0,99954

Durch Anwendung der angenäherten Formel

$$(35{,}8 - p)\, v^2 = a_x - b_x (1 + \alpha t)$$

findet man aus den Beobachtungsreihen:

x	y'
$x = 0{,}0995$	$y' = 1{,}00483$
0,1990	1,00398
0,3528	1,00276
0,4993	1,00177
0,6445	1,00093
0,7963	1,00000
0,8972	0,99965

Eine einigermassen bedeutende Abweichung findet man nur bei $x = 0{,}5$.

Aus

$$y' - 1 = a_x - b_x (1 + \alpha t) = - 0{,}000454 + 0{,}001189 (1 - x) + \\ + 0{,}005405 (1 - x)^2$$

berechnet man für $t = 18^0$ C.:

$$a_{12} - b_{1 \cdot 2} (1 + \alpha t) = 0{,}0001375,$$

und

$$a_1 + a_2 - 2\, a_{1 \cdot 2} - (b_1 + b_2 - 2\, b_{1 \cdot 2})(1 + \alpha t) = 0{,}005404.$$

Diesem Werthe von $a_{1 \cdot 2} - b_{1 \cdot 2} (1 + \alpha t)$ zufolge wäre die Abweichung vom Dalton'schen Gesetz in dem gewöhnlichen Sinne[1]), d. h. derart, dass der Druck des Gemisches bei grösseren Volumen kleiner ist als die Summe der einzelnen Drucke, während bei kleineren Volumen Zeichenwechsel stattfindet. Der Kleinheit von $a_{1 \cdot 2} - b_{12} (1 + \alpha t) = 0{,}0001375$ wegen, wird die Abweichung nur gering sein. Wir können dieses Kenn-

[1]) Vergl. S. 60.

zeichen an den Beobachtungen von Verschaffelt (Tabelle XII) prüfen für $x = \frac{1}{2}$. So ist für $v = 0{,}03$ $p_1 = 28{,}9$ und $p_2 = 36{,}31$. Mischt man eine gleiche Anzahl Molecüle CO_2 und H_2, sodass $x = \frac{1}{2}$ ist, im nämlichen Volumen $v = 0{,}03$, so hat man in diesem Volum zweimal so viel Molecüle, und folglich die ursprüngliche Anzahl in $v = 0{,}015$. Für diesen Volum findet Verschaffelt $p = 65$. Der Werth von $p_1 + p_2$ ist $= 65{,}21$. Ebenso ist bei

v	p_1	p_2	$p_1 + p_2$
$v = 0{,}028$	$p_1 = 30{,}58$	$p_2 = 38{,}97$	$p_1 + p_2 = 69{,}55$
0,026	32,40	42,04	74,44
0,024	34,38	45,65	80,03
0,022	36,55	49,94	86,49
0,020	39,08	55,10	94,18

und bei

v	p
$v = 0{,}014$	$p = 69{,}30$
0,013	74,30
0,012	80,00
0,011	86,75
0.010	94,40

Im Falle von CO_2 und H_2 ist also nicht $a_{1 \cdot 2} - b_{1 \cdot 2}(1 + \alpha t)$ gross und $(a_1 + a_2 - 2\, a_{1 \cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2})(1 + \alpha t)$ klein, doch umgekehrt. Das letztere wird zu erwarten sein bei Stoffen, welche bedeutend in physikalsichen Eigenschaften verschieden sind.

In meinen vorhergehenden Mittheilungen habe ich zwei Annährungsregeln für Gemische besprochen, nl. das Dalton'sche Gesetz und das Amagat'sche Gesetz. Man könnte ein drittes Näherungsgesetz geben, nl. Folgendes: Ein Stoff übt in einem Gemenge den nämlichen Druck aus, als ob die anderen Molecüle durch Molecüle von ihrer eigenen Art ersetzt wären. Nennen wir den Druck, welchen das erste Gas in einem gewissen gegebenen Volum ausüben würde, wenn alle Molecüle gleichartig wären, p_1, und den für das zweite Gas p_2, so kommt dieses Näherungsgesetz darauf nieder, dass man setzt:

$$p = p_1(1 - x) + p_2 x.$$

Aus der graphischen Darstellung von Verschaffelt auf S. 395 l. c. geht hervor, dass für CO_2 und H_2

$$p - [p_1(1 - x) + p_2 x]$$

positiv ist.

Aus der Zustandsgleichung ist für diese Differenz herzuleiten:

$$p - p_1 (1 - x) - p_2 x =$$
$$= x (1 - x) \frac{(a_1 + a_2 - 2a_{1 \cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2}) (1 + \alpha t)}{v^2},$$

nl. für alle Volumen, welche gross genug sind, um statt $\frac{v}{v - b}$ setzen zu können $1 + \frac{b}{v}$. Wir ersehen somit, dass dieses dritte Näherungsgesetz für grosse Volumen mit dem Amagat'schen koincidirt.

Bei gegebenem Volum ist p also eine Function zweiten Grades von x, und es wird die Maximalabweichung bei $x = \frac{1}{2}$ gefunden werden müssen.

Für $v = 0{,}024$ giebt die nachfolgende Tabelle den berechneten und den beobachteten Werth des Druckes.

In der Formel $p = p_1 (1 - x) + p_2 x + A x (1 - x)$ ist $A = 8$ gesetzt.

	$x = 0$	0,05	0,1	0,2	0,3528	0,5
p berechnet	34,38	35,32	36,22	37,91	40,18	42,01
p beobachtet	34,38	35,53	36,54	38,04	40,12	41,80

	$x = 0{,}6445$	0,8	0,9	1
p berechnet	43,47	44,67	45,24	45,65
p beobachtet	43,33	44,80	45,48	45,65

Für den Werth, welchen wir für A mittelst der Beziehung

$$A = \frac{(a_1 + a_2 - 2 a_{1 \cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2} (1 + \alpha t)}{v^2}$$

berechnen könnten, würden wir mit $\Delta_a - \Delta_b (1 + \alpha t) = 0{,}005405$ (siehe oben) ca. 9,5 finden.

Die Berechnung für p mit $A = 9{,}5$ giebt fast vollkommenen Anschluss für x und $1 - x$ klein, aber dann sind die Differenzen für Werthe von x in der Nähe von $\frac{1}{2}$ wiederum grösser. Aus $A = 8$ würde $\Delta_a - \Delta_b (1 + \alpha t) = 0{,}00461$ hervorgehen.[1])

[1]) Die Koëfficienten in der Gleichung

$$y' = 0{,}999546 + 0{,}001189 (1 - x) + 0{,}005405 (1 - x)^2$$

haben wir, ausser mit den Daten für CO_2 und für H_2, aus der Voraus-

Aus alle diesem folgt, dass absolute Uebereinstimmung zwischen der Theorie, und den Beobachtungen von Verschaffelt noch nicht besteht. Aber die Differenzen bleiben unterhalb 1 %. Es wäre voreilig, schon jetzt entscheiden zu wollen, ob die Differenzen der Theorie oder dem Experimente zuzuschreiben sind. Wohl aber kann gesagt werden, dass bei diesen Beobachtungen die Differenzen kleiner sind als bei den bis jetzt von mir geprüften. Und die Thatsache, dass bis heute, je nachdem die Beobachtungen zu höherer Genauigkeit gebracht werden, die Differenzen kleiner werden, scheint mir im Vortheil der Theorie zu sprechen.

---

4. Eine dergleiche Untersuchung über die Abweichungen von den drei auf den vorhergehenden Seiten besprochenen Näherungsregeln für Gemische ist von Quint selber bei seinen eigenen Beobachtungen ausgeführt. Diese Beobachtungen beziehen sich auf Gemische von ClH und C_2H_6. Dieselben sind im Auszug mitgetheilt in der Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899, und in extenso in seiner Dissertation, Amsterdam 1900. Diese Untersuchung bestätigt völlig die gegebenen Regeln, und wo Abweichungen sich zeigten, da konnte die Ursache einer solchen Abweichung gefunden werden, indem man von den angenäherten Regeln zu der Gleichung der Isotherme selber überging. Für diese Discussion muss ich auf seine Habilitationsschrift hinweisen. Eine einzelne Bemerkung will ich nach Anlass dieser Beobachtungen hier noch anführen.

Zeichnet man die Curven $p =$ const. bei gegebener Temperatur in der v, x-Ebene, und zugleich die Gerade, welche den Anfangs- und Endpunkt eines solchen Isopiesten vereinigt,

---

setzung berechnet, dass $y = 1$ ist für $x = 0{,}8$. Setzt man $y = 1$ für $x = 0{,}82$, so werden die Koëfficienten:

$$y' = 0{,}999546 + 0{,}001618\,(1 - x) + 0{,}00497\,(1 - x)^2.$$

Diese Werthe der Koëfficienten erachte ich für wahrscheinlicher; dann stimmen auch die Zahlen der beiden Tabellen auf S. 34 besser überein.

Mit diesen Koëfficienten ist

$$a_{1 \cdot 2} - b_{1 \cdot 2}\,(1 + \alpha\, t) = 0{,}000355$$

und

$$(a_1 + a_2 - 2\, a_{1 \cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2\, b_{1 \cdot 2})(1 + \alpha\, t) = 0{,}00497.$$

so erblickt man sogleich den Werth von $\Delta_v = v - (1 - x) v_1 - x v_2$. Bei sehr grossen Volumen sind v_1 und v_2 nahezu gleich, und es ist der Isopiest eine Curve, welche die convexe Seite nach der Seite der grossen Volume wendet. In dem Maasse als der Druck zunimmt, werden v_1 und v_2 kleiner und im Allgemeinen mehr verschieden. Zu Folge der Eigenschaft, dass Δ_v nahezu constant ist, wird der Isopiest sich nicht parallel verschieben, doch gemäss der Bewegung der Geraden, welche seine Endpunkte verbindet, umgeformt werden. Nun kann der Umstand vorkommen, dass an einem gewissen Punkte des Isopiesten eine Tangente parallel der x-Axe gezogen werden kann. Für einen derartigen Punkt ist $\left(\frac{d v}{d x}\right)_p = 0$. Aber da

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x}$$

ist, so coincidirt diese Bedingung mit $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v = 0$.

Nun ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v = \frac{M R T \frac{d b}{d x}}{(v - b)^2} - \frac{\frac{d a}{d x}}{v^2},$$

und für sehr grosse Volumen wird folglich der Umstand, dass $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = 0$ ist, zusammenfallen mit dem Umstand, dass $\frac{d (a - b M R T)}{d x} = 0$ ist. Ist dieses Letztere der Fall, so giebt es unter allen Gemischen, welche aus den gewählten Komponenten gebildet werden können, ein Gemisch, welches entweder in minimalem oder in maximalem Betrage vom Boyle'schen Gesetze abweicht. Nimmt man an, dass ein Gas im positiven Sinne abweicht, wenn $a - b(1 + \alpha t)$ positiv ist, so kann von einer minimalen Abweichung die Rede sein, wenn

$$\frac{d^2 [a - b (1 + \alpha t)]}{d x^2} > 0,$$

oder

$$(a_1 + a_2 - 2 a_{1 \cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2})(1 + \alpha t) > 0,$$

und umgekehrt. Liegt der Werth von x, für welchen der erste Differentialquotient $= 0$ ist, zwischen 0 und 1, so wird

es ein Gemisch mit minimaler Abweichung geben können. Dieses ist bei den Beobachtungen von Quint der Fall.

Für $a_x - b_x(1 + \alpha t)$ findet er bei $t = 52{,}5^0$ C. die Formel

$$0{,}00555 - 0{,}00125\,x + 0{,}00355\,x^2,$$

und folglich zur Bestimmung von x für das Gemenge mit minimaler Abweichung:

$$-\,0{,}00125 + 0{,}0071\,x = 0,$$

oder

$$x = \frac{12{,}5}{71} = 0{,}176.$$

Da die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz zu Folge hat, dass ein Gas ein kleineres Volum einnimmt als aus diesem Gesetz hervorgehen würde, so wird eine minimale Abweichung einen Maximumvolum ergeben.

Bei steigendem Druck ändert sich der Werth von x, wie aus der Bedingung

$$\frac{d\,a}{d\,x} - \left(\frac{v}{v-b}\right)^2 MRT\frac{d\,b}{d\,x} = 0$$

hervorgeht.

Wir können letztere Gleichung auch so schreiben:

$$\frac{d[a - b(1 + \alpha t)]}{d\,x} = \frac{d\,a}{d\,x}\left(\frac{2\,b}{v} - \frac{b^2}{v^2}\right),$$

woraus hervorgeht, dass bei steigendem Druck, oder Volumabnahme, der Werth von x sich nach der Seite des Componenten mit dem grössten Molecül (b) ändert. Bei den Beobachtungen von Quint also nach der Seite des C_2H_6. So findet er für $v = 0{,}018$, doch bei einigermaassen niedrigerer Temperatur ($t = 41{,}45^0$ C.) den Werth $x = 0{,}26$. Bei der Besprechung der Faltenpunktscurve wird sich ergeben, dass bei noch kleinerem Werth von v, x zu einem noch viel höheren Werth ansteigt.

Und aus

$$\frac{v}{v-b} = \sqrt{\frac{\dfrac{d\,a}{d\,x}}{\dfrac{d\,b}{d\,x}(1 + \alpha t)}}$$

kann für jeden Werth von x der Werth von v berechnet werden. Für alle Werthe von x, welche geringer sind als der,

welcher bei $v = \infty$ gilt, findet man einen Werth von v, welcher stets fällt, wenn x ansteigt.

Bei gegebener t ist der Ort der Punkte, für welche $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ oder $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = 0$ ist, für das Gemisch ClH und C_2H_6 und für dergleichen Gemenge, eine Curve einfacher Gestalt. Für den Werth von x, für welchen

$$\frac{\frac{d\,a}{d\,x}}{(1 + \alpha\,t)\frac{d\,b}{d\,x}} = 1$$

ist, ist $v = \infty$, und verläuft also jene Curve asymptotisch einer der v-Axe parallelen Geraden, während für kleiner werdende v der Werth von x zunimmt. Dürfte für $x = 1$ der Werth von

$$\frac{\frac{d\,a}{d\,x}}{(1 + \alpha\,t)\frac{d\,b}{d\,x}}$$

zu 1,44 angestiegen sein, so verlässt die erwähnte Curve die v, x-Ebene bei $v = 6\,b_2$.

Der Einfluss der Temperatur wird bei constantem Werth von x durch die nachfolgende Formel angegeben:

$$\frac{d\,v}{d\,T} = \frac{1}{2\,T}\frac{v\,(v - b)}{b},$$

woraus hervorgeht, dass bei steigender Temperatur alle Volumen grösser werden und umgekehrt.

Drittes Kapitel.

§ 1.

Gleichgewichtsbedingungen bei koexistirenden Phasen.

Schon bei einem einheitlichen Stoff ist die Kenntniss der Zustandsgleichung nicht genügend. Man braucht ausserdem eine Regel zur Beantwortung der Frage, wann die Homogenität verbrochen wird, und welche die Eigenschaften der alsdann auftretenden koexistirenden Phasen sind. Obgleich diese Eigenschaften, und also die Koexistenzbedingungen, ebenso wie die Zustandsgleichung selbst, aus mechanischen (kinetischen) Betrachtungen hergeleitet werden könnten[1], ist es üblicher, dieselben durch thermodynamische Betrachtungen aus der Zustandsgleichung herzuleiten.

Die bekannte, von Maxwell gegebene Regel, welche uns lehrt, wie die gerade Linie der Verdampfung durch die Isotherme gezogen werden soll, kann bei einem einheitlichen Stoff betrachtet werden das Resultat darzustellen von dem, was aus der Thermodynamik herzuleiten ist. Eine ganze Reihe von Erscheinungen, Alles was sich auf die gesättigten Dämpfe bezieht, z. B. Spannung bei einer gegebenen Temperatur, Dichte von Flüssigkeit und Dampf, latente Wärme, verlangt die Kenntniss nicht nur von der Zustandsgleichung, sondern auch von den aus der Thermodynamik hergeleiteten Koexistenzbedingungen. Bei einem Gemenge ist diese Reihe noch ausgedehnter, weil auch die Zusammensetzung der koexistirenden Phasen verschieden ist, und weil die Lösung des Problems für alle möglichen Mischungsverhältnisse gefunden werden muss. Sogar die kritischen Umstände eines Gemenges

[1]) Man vergleiche u. A.: „Die kinetische Bedeutung des thermodynamischen Potentials.“ Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1895.

sind aus der Zustandsgleichung allein nicht zu finden. Die Anwendung der thermodynamischen Gleichgewichtsregel wird folglich bei einem Gemenge in weit grösserem Umfange erforderlich sein, als bei einem einheitlichen Stoff.

Hierin ist, wenigstens theilweise, die Erklärung der Thatsache enthalten, dass — während bei der Theorie eines einheitlichen Stoffes die Discussion der Zustandsgleichung fast den ganzen Raum des 1. Theiles dieser Schrift einnimmt — in meiner „Moleculartheorie" dagegen nur eine Seite daran gewidmet ist, und fast der ganze übrige Inhalt sich mit den Koexistenzregeln beschäftigt. Anderentheils trägt dazu der Umstand bei 1., dass beim Erscheinen der Moleculartheorie kaum Beobachtungen existirten, an welchen die Eigenschaften der Zustandsgleichung verifizirt werden konnten, und 2. dass, da die Gestalt dieser Gleichung die nämliche ist wie für einen einheitlichen Stoff, die Discutirung vieler Eigenschaften als eine unnöthige Wiederholung zu betrachten ist.

Nun besteht für ein Gemenge wohl eine Regel für die Compression zwischen dem Volum, wo die Flüssigkeitsbildung anfängt und demjenigen, wo dieselbe vollendet ist, welche mit der Maxwell'schen Regel für einen einheitlichen Stoff analog ist, und welche schon auf S. 154 des 1. Theiles dieser Schrift in nachfolgendem Wortlaut vorkommt: „Der mittlere Druck auf der theoretischen Isotherme und auf der empirischen muss gleich gross sein". Aber diese Regel kann nicht zur Bestimmung der Koexistenzbedingungen bei Gemischen dienen, weil dort Anfangs- und Endpunkt keineswegs koexistirende Zustände angeben.

Die Koexistenzbedingungen bei einem Gemenge zweier Stoffe, welche in § 3 der Moleculartheorie hergeleitet sind, hätten unmittelbar von Gibbs entlehnt werden können. In seinem „Equilibrium of heterogeneous substances" folgert er (Ostwald'sche Uebersetzung, S. 76) aus der Gleichung (12), nl.

$$d\varepsilon = T d\eta - p\, dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2,$$

mit Hülfe des von ihm in den Vordergrund gesetzten Prinzips — dass es für Koexistenz nothwendig und genügend ist, dass im ganzen Raum, in welchem sich verschiedene Phasen befinden, die Werthe von T, p, μ_1 und μ_2 überall gleich gross sind.

Der Unterschied zwischen der Darstellungsart von Gibbs und der, welche in § 3 benutzt wurde, wäre in folgender Weise anzugeben. Gibbs denkt sich fortwährend eine endliche Anzahl Phasen, während in § 3 der mehr allgemeine Fall gedacht ist, dass diese Anzahl unendlich gross sein könnte. Sobald eine äussere Kraft, z. B. die Schwerkraft wirkt, ist dieses in der That der Fall. Auch bei der Berücksichtigung der kapillaren Erscheinungen.

Denkt man sich das Gemenge der Wirkung äusserer Kräfte entzogen, und verzichtet man auf die kapillaren Erscheinungen, dann lehrt § 3, dass, wenn man für eine gegebene Temperatur den Wert von ψ für eine moleculare Menge $[M_1(1-x)+M_2 x]$ graphisch als Funktion von x und v_1 darstellt, die koexistirenden Gleichgewichte gefunden werden durch die Punkte, welche eine nämliche Berührungsebene besitzen. Aus

$$d\varepsilon = T\,d\eta - p\,dv + \mu_1\,dm + \mu_2\,dm_2$$

geht hervor, wenn $m_1 = M_1(1-x)$ und $m_2 = M_2 x$ ist:

$$d\psi = -\eta\,dT - p\,dv + (M_2\mu_2 - M_1\mu_1)\,dx.$$

Sei jetzt $dT = 0$, und also

$$d\psi = -p\,dv + (M_2\mu_2 - M_1\mu_1)\,dx,$$

so bestimmen $-p$ und $(M_2\mu_2 - M_1\mu_1)$ die Richtung der Berührungsebene. Da die drei Grössen p_1, μ_1 und μ_2 für alle vorhandenen Phasen gleich gross sein sollen, müssen somit auch in erster Linie die Berührungsebenen an koexistirenden Punkten einander parallel sein. Weiter folgt aus

$$\varepsilon - T\eta + pv = m_1\mu_1 + m_2\mu_2,$$

(siehe Gibbs, S. 93), was in folgender Weise kann geschrieben werden:

$$\psi - v\frac{\partial\psi}{\partial v} - x\frac{\partial\psi}{\partial x} = M_1\mu_1,$$

dass die Bedingung der Gleichheit von ψ auf die Bedingung hinaus kommt, dass das von der Berührungsebene von der ψ-Axe abgeschnittene Stück für alle vorhandenen Phasen gleich gross ist.

Für einen einheitlichen Stoff vereinfacht sich dieses zum Anbringen einer Doppeltangente. Da

$$\psi = -\int p\,d\,v,$$

so wird das von der ψ-Axe abgeschnittene Stück gleich

$$-v\frac{\partial\psi}{\partial v} - \int p\,d\,v = p\,v - \int p\,d\,v$$

sein. Entsprechen die Berührungspunkte den Volumen v_1 und v_2, so wird folglich gelten müssen:

$$p\,v_1 - \int^{v_1} p\,d\,v = p\,v_2 - \int^{v_2} p\,d\,v,$$

oder

$$p\,(v_1 - v_2) = \int_{v_2}^{v_1} p\,d\,v,$$

was mit der Maxwell'schen Regel übereinstimmt.

§ 2.

Der Werth von ψ.

Für einen einheitlichen Stoff, und ebenso für einen Stoff von unveränderlicher Zusammensetzung ist

$$d\,\psi = -p\,d\,v,$$

oder

$$\psi = -MRT\log(v-b) - \frac{a}{v} + C.$$

Für $v = \infty$ ist also $\psi = -\infty$, und für $v = b$ ist $\psi = +\infty$. Da $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}$, so wird für alle Temperaturen, für welche auf der Isotherme ein Maximal- und ein Minimaldruck besteht, die ψ-Curve zwei Inflexions-Punkte besitzen, und somit eine Doppeltangente gezogen werden können. Bei zunehmender T werden sich diese Inflexionspunkte einander nähern, und bei einem gewissen Werth von T fallen sie zusammen. Oberhalb dieser Temperatur hat die ψ-Curve keinen Inflexionspunkt mehr. Die Uebergangstemperatur ist für einen einheitlichen Stoff die sogenannte kritische. Bei sehr niedrigen Temperaturen, bei welchen auch negative Werthe von p vorkommen, wird für alle Volumina, bei welchen p negativ ist, ψ mit zunehmendem Volum zunehmen — in allen anderen Fällen ist ψ eine abnehmende Function. Den absoluten Werth von ψ brauchen wir nicht zu kennen, ebenso wenig wie die ab-

soluten Werthe von ε und η bekannt zu sein brauchen. Nur Differenzen in den ψ-Werthen bei verschiedenen Volumen des Körpers kommen in Betracht.

Denken wir nun für alle Werthe von x (zwischen 0 und 1) die ψ-Kurven construirt, so müssen dieselben zu einer Ebene zusammengefügt werden, und dazu braucht man in der Gleichung

$$\psi = -MRT\log(v-b_x) - \frac{a_x}{v} + C$$

den Werth von C als Function von x zu kennen. Aber wiederum ist nicht der absolute Werth von C erforderlich. Es genügt diese Function bis auf eine lineare Function zu kennen, z. B.

$$C_1(1-x) + C_2 x.$$

Da C eine reine Function von x und nicht mehr vom Volum abhängig ist, so wird für dieselbe, für welchen Werth von v sie auch bestimmt wird, immer der nämliche Werth gefunden werden. Für $v=\infty$ kann sie mit Hülfe des sogenannten Gibb'schen Paradoxons gefunden werden. Schreiben wir:

$$\psi = -MRT\log\frac{v-b_x}{v} - \frac{a_x}{v} - MRT(1-x)\log v - \\ - MRTx\log v + f(x),$$

so muss für $v=\infty$

$$\psi = -MRT(1-x)\log v - MRTx\log v + f(x)$$

sein. Nun ist für $v=\infty$ $\varepsilon = C_1(1-x) + C_2 x$, und

$$\eta = M_1 R_1 (1-x)\log\frac{v}{1-x} + M_2 R_2 x\log\frac{v}{x},$$

und es wird also $\psi = \varepsilon - T\eta$, mit Rücksicht auf $M_1 R_1 = = M_2 R_2 = MR$:

$$\psi = MRT(1-x)\log\frac{v}{1-x} - MRTx\log\frac{v}{x} + C_1(1-x) + C_2 x,$$

sodass

$$f(x) = MRT\,[(1-x)\log(1-x) + x\log x],$$

mit Fortlassung der linearen Function von x, sodass der Werth von ψ kann geschrieben werden:

$$\psi = -MRT(1-x)\log\frac{v-b_x}{1-x} - MRTx\log\frac{v-b_x}{x} - \frac{a_x}{v},$$

oder

$$\psi = - MRT \log (v - b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT[(1-x)\log(1-x) + \\ + x \log x].$$

Das Fortlassen der linearen Function von x hat zur Folge, dass für sehr grosse Werthe von v die ψ-Curven in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ als zusammenfallend können erachtet werden.

Die wichtigen Eigenschaften der Gemenge, welche aus der gegebenen Gestalt von $f(x)$ hergeleitet werden können, machen es nothwendig, dass über den Werth dieser Function kein Zweifel übrig bleibt. Ihre Haupteigenschaft ist, dass sie bei gegebenem Mischungsverhältniss einen bestimmten Werth hat, welcher von der Art der zusammengebrachten Molecüle unabhängig ist. Sie hat dieses Paradoxale mit dem Gibb'schen Paradoxon, aus welchem sie hergeleitet ist, gemeinsam, dass sie für gleichartige Molecüle verschwindet. Die Eigenschaften der ψ-Fläche an den Seiten, d. h. für $x = 0$ und $x = 1$, sind also unabhängig von der Beschaffenheit der gemengten Molecüle. Die Grössen $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T}$ und $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_{v,T}$ nl. sind an den Seiten unendlich gross und können dort gleich $MRT \log \frac{x}{1-x}$ und $\frac{MRT}{x(1-x)}$ gesetzt werden. Damit hängen die Annäherungsgesetze für verdünnte Gemische am engsten zusammen, und dass viele dieser Grenzgesetze für gleich viel gelöste Molecüle, unabhängig von deren Beschaffenheit, einen gleichen Betrag ergeben, ist eine unmittelbare Folge des Werthes von $f(x)$.

Dass der gegebene Werth von ψ richtig ist, wenn für ein Gemenge in verdünntem Gaszustande

$$\eta = M_1 R_1 (1-x) \log \frac{v}{1-x} + M_2 R_2 x \log \frac{v}{x}$$

gelten dürfte, kann nicht bezweifelt werden. Nur ist bisweilen in Zweifel gezogen, ob das Gibb'sche Paradox mit Gewissheit richtig ist. Meines Erachtens wird jeder annehmliche Grund für Zweifel hinweggenommen, wenn man nach der

Wiedeburg'schen Methode[1]) die Diffusion durch den Kunstgriff von zwei semi-permeabeln Wänden zu einem umkehrbaren Prozess macht. Denkt man sich nl. in verdünntem Gaszustande zwei Gase, enthaltend $1 - x$ Molecüle der ersten Art und x Molecüle einer zweiten Art — durch zwei superponirte semipermeabele Wände von einander getrennt — unter gleichem Druck in einem Totalvolum v, während die Theilvolumina $= v_1$ und v_2 sind. Man hat alsdann:

$$\frac{v_1}{1-x} = \frac{v_2}{x} = v.$$

Sei die rechtsseitige Wand für das rechts sich befindliche Gas permeabel, und die linke Wand für das links gelegene Gas. Indem man die Wände sich einander nähern und wiederum entfernen lässt, sei es auch langsam, so wird die Diffusion umkehrbar, und der Entropiegewinn bei der Mischung kann alsdann berechnet werden, und wird leicht gefunden gleich

$$-[M_1 R_1 (1-x) \log (1-x) + M_2 R_2 x \log x].$$

Daraus wird wiederum, mit Hinweglassung einer linearen Function von x, der oben gegebene Werth von η gefunden. Vor der Mischung war die Energie $C_1 (1-x) + C_2 x$, und diese hat sich durch die Mischung nicht geändert. Vor der Mischung war

$$\eta = M_1 R_1 (1-x) \log \frac{v_1}{M_1 (1-x)} + M_2 R_2 x \log \frac{v_2}{M_2 x}.$$

Bei der Bewegung der rechten Wand nach rechts ist die Entropievermehrung gleich $M_1 R_1 (1-x) \log \frac{v}{v_1}$, und bei der Bewegung der linken Wand nach links gleich $M_2 R_2 x \log \frac{v}{v_2}$. Nach beiden Bewegungen ist folglich:

$$\eta = M_1 R_1 (1-x) \log \frac{v}{M_1 (1-x)} + M_2 R_2 x \log \frac{v}{M_2 x}.$$

§ 3.

Die Stabilität.

Wenn man bei einem einheitlichen Stoff die ψ-Curve gezeichnet hat, so wird man durch das Vorzeichen von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$

[1]) Wiedeburg, Wied. Ann. Bd. 53.

oder $-\frac{\partial p}{\partial v}$ über das all oder nicht Stabilsein einer Phase urtheilen können. Ist $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > 0$, so ist die Phase stabil, und umgekehrt. Zwischen den Inflexionspunkten liegen somit nur labile Phasen, und dergleichen Phasen können, wenigstens als einzelne Phasen, niemals realisirt werden. Die Punkte ausserhalb der Inflexionspunkte sind alle stabil, wenigstens für geringe Störungen. Aber erst bei den Punkten, wo die Doppeltangente die Curve berührt, ist die Stabilität vollkommen, und kommt der Körper — vorausgesetzt, dass T unverändert bleibt — auch nach den grössten Störungen wiederum in den nämlichen Gleichgewichtszustand zurück. Die Berührungspunkte der Doppeltangente werden die Punkte koexistirenden Gleichgewichts genannt. Zwischen diesen und den Inflexionspunkten liegen also die Punkte, welche Verzögerungserscheinungen darstellen.

Auf der ψ-Fläche werden alle Phasen, angegeben durch Punkte, wo die Fläche, von unten gesehen, convex-convex ist, stabil sein, wenigstens für geringe Störungen. Liegt nun eine Berührungsebene an einem solchen Punkte, so liegt die Oberfläche völlig oberhalb der Berührungsebene, wenigstens in der unmittelbaren Nähe des Berührungspunktes. Liegt auch in grösserer Entfernung die Fläche völlig oberhalb der Tangentialebene, so ist die Stabilität vollkommen. Schneidet jedoch in grösserer Entfernung diese Ebene wiederum die ψ-Fläche, so können Störungen von so grossem Betrage eintreten, dass das Gleichgewicht umschlägt — alsdann hat man Verzögerungserscheinungen. Die Grenze zwischen diesen beiden Fällen wird erreicht, wenn eine Tangentialebene in einem derartigen Punkte die ψ-Fläche berührt, dass diese Ebene die Fläche in einem anderen Punkte nochmals berührt. Die Gleichgewichte, von derartigen Punkten repräsentirt, werden koexistirende Gleichgewichte genannt. An der Stelle der Doppeltangente an der ψ-Curve eines einheitlichen Stoffes kommt also bei der ψ-Fläche eines Gemenges eine Doppeltangentialebene. Der Ort aller Punkte, welche die Eigenschaft besitzen, dass eine Berührungsebene an einem dieser Punkte noch in einem zweiten Punkte die Fläche berührt, wird „Binodalcurve“ ge-

nannt. Dieselbe wird auf der Fläche abgebildet, wenn man eine mit Russschwarz bedeckte Tangentialebene über die Oberfläche rollt. Die eigenthümliche Gestalt, welche die Fläche innerhalb der Punkte der Binodalcurve hat, wird eine Falte genannt.[1]) Bringt man eine Berührungsebene an Punkten, innerhalb der Falte gelegen, an, so können zwei Fälle eintreten. Sind die Punkte der Binodalcurve sehr nahe gelegen, so ist die Oberfläche noch convex-convex, und hat die Tangentialebene nur einen Punkt (den Berührungspunkt) mit der Fläche gemeinsam; nur besteht, von diesem Punkte getrennt, noch eine Schnittkurve. Doch in grösserer Entfernung sind Punkte gelegen, bei welchen die Tangentialebene die Fläche daselbst nicht nur berührt, sondern auch im Berührungspunkt in zwei Curven durchschneidet. Die Phasen, von solchen Punkten repräsentirt, sind labil, und werden also niemals, wenigstens als selbständige Phasen, realisirt werden können.

Der Uebergang zwischen beiden Fällen wird von denjenigen Punkten gebildet, für welche

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0$$

ist, und welche einen Ort bilden, welcher Spinodalcurve genannt wird. Für die Punkte innerhalb der Spinodalcurve, und welche also labile Phasen angeben, ist

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 < 0.$$

Schreibt man

$$\Delta \psi = \frac{\partial \psi}{\partial v} \Delta v + \frac{\partial \psi}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \Delta v^2 + \right.$$
$$\left. + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} \Delta v \Delta x + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Delta x^2 \right] + \text{etc.},$$

so giebt

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \Delta v^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} \Delta v \Delta x + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Delta x^2 \right] + \text{etc.}$$

den Werth an der Ordinate der Oberfläche oberhalb der Berührungsebene im Punkte $v + \Delta v$, $x + \Delta x$.

Für die Punkte, welche die Fläche mit der Tangential-

---

[1]) Vergl. Korteweg, La theorie générale des plis, etc. Arch. Neerl. 24.

ebene gemeinsam haben dürfte, muss dieser Werth $= 0$ sein. Beschränkt man sich auf Werthe von Δv und Δx, welche gering sind, so ist

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\left(\frac{\Delta v}{\Delta x}\right)^2 + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\frac{\Delta v}{\Delta x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0$$

eine Gleichung, in welcher $\frac{\Delta v}{\Delta x}$ die Richtung der Projection der Curven darstellt, in welchen die Berührungsebene die Fläche schneidet. Für Punkte innerhalb der Spinodalcurve findet man zwei verschiedene Richtungen für diese zwei Schnitt-Curven. Für Punkte auf der Spinodalcurve findet man zwei zusammenfallende Richtungen. Die Schnittcurve, welche Tangentialebene und Oberfläche alsdann gemeinsam haben, besitzt dann einen Rückkehrpunkt — und die Gestalt, welche diese Curve alsdann besitzt, ist die Veranlassung für die Wahl des Namens (Spinode). Für stabile Phasen findet man imaginäre Werthe für die Richtungen $\frac{\Delta v}{\Delta x}$.

Für dergleichen Phasen soll nicht nur $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ positiv sein, doch müssen diese Grössen einen derartigen Betrag haben, dass ihr Produkt grösser ist als $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2$. Hätte man jedem Gemenge, mit Erhaltung seines Werthes von a_x und b_x, die Eigenschaften eines einheitlichen Stoffes beilegen können, so würden die labilen Phasen zwischen den Inflexionspunkten der einzelnen Isothermen (Durchschnitte senkrecht auf der x-Axe) geblieben sein. Da es aber Gemenge sind, umfassen die labilen Phasen ein grösseres Gebiet, und dehnen sie sich bis an die Punkte der Isothermen aus, für welche

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}.$$

Nur in zwei Fällen wird die Spinodalcurve einen Punkt, und dann einen Berührungspunkt, mit dem Ort der Inflexionspunkte gemeinsam haben, nl. wenn entweder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ ist, oder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$. Der erste Fall findet an den Seiten der Oberfläche statt, der zweite in speciellen Ausnahmefällen, welche erst

später discutirt werden können. Die Inflexionspunkte der Komponenten ($x = 0$ und $x = 1$) sind also Anfangspunkte der Spinodalcurve. Was bei einem einheitlichen Stoff der kritische Punkt sein würde, liegt somit, ausser im später zu erörternden Ausnahmefall, im labilen Gebiet, und kann folglich selbst nicht realisirt werden. Für diesen Punkt ist $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ und wird also $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2$ negativ sein. Nur für die isolirten Komponenten gilt dieses nicht, weil dort ausser $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ gleichzeitig $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ ist. Die kritischen Erscheinungen eines Gemenges werden also nothwendig anders sein als bei einem einheitlichen Stoffe.

Auch die Punkte koexistirenden Gleichgewichts werden bei Gemengen weiter auseinander liegen als der Fall wäre, wenn wir jedem Gemisch die Eigenschaften eines einheitlichen Stoffes zuerteilen könnten[1]). Vereinigt man nl. die zwei Punkte, welche in einer Doppeltangentialebene liegen, durch eine Gerade, so wird der Ort dieser Geraden die ψ-Fläche umhüllen. Nennen wir dergleichen zusammengehörige Punkte „Noden“, eine derartige Gerade „Nodengerade“ und die umhüllende Regelfläche „derivirte Oberfläche“. Die derivirte Fläche hat wiederum die Eigenschaft, dass alle normalen Schnitte, von unten gesehen, Curven sind; selbstverständlich der eine Durchschnitt ausgenommen, welcher eine Gerade ist. Schneidet man jetzt die derivirte Fläche und die ψ-Fläche durch eine Ebene senkrecht auf die x-Axe, so erhält man zwei Curven, nl. die ψ-Curve für das gewählte Gemenge, und der Durchschnitt mit der derivirten Oberfläche, welcher am Anfangs- und am Endpunkt die ψ-Curve berührt, aber überall nach unten gekrümmt ist und stets niedriger als die ψ-Curve liegt[2]). Nur in einem Falle werden die Punkte koexistirenden Gleichgewichts mit denjenigen eines einheitlichen Stoffes zusammenfallen, wenn nl. für den gewählten x-Werth der Durchschnitt

[1]) Vergl. Theil I, S. 154 und 155.

[2]) Für einen einheitlichen Stoff würden diese Punkte durch eine Gerade, welche die Curve am Anfangs- und Endpunkte berührt, bestimmt werden.

mit der derivirten Fläche selber eine Gerade wäre. Diese Eigenthümlichkeit findet sich thatsächlich vor, und wie sich später ergeben wird, bei Gemengen, welche in unveränderter Zusammensetzung überdestilliren. Ziehen wir also an jeder Isotherme die Gerade, welche sie in zwei Punkten berührt, so wird der Ort dieser Punkte innerhalb der Binodalcurve gelegen sein. Nur in speciellen Fällen kann dieser Ort die Binodalcurve berühren.

§ 4.

Beziehung zwischen v, x und T bei koexistirenden Phasen.

Wenn bei einem einheitlichen Stoffe die Temperatur sich erhöht, sind die Volumina koexistirender Phasen zwischen denjenigen bei niedrigerer Temperatur gelegen. Ebenso wird bei einem Gemenge die Projection der Binodalcurve bei höherer Temperatur innerhalb derjenigen für niedrigere Temperatur gelegen sein. Es giebt einen einheitlichen Stoff — Wasser — wo in Bezug auf die soeben erinnerte Regel eine Ausnahme besteht — und so werden auch bei Gemengen Ausnahmen möglich sein in Bezug auf die gegebene Regel — aber nur, wenn wenigstens einer der Componenten, ebenso wie Wasser, ein anomaler (associirender) Körper ist.

Der Beweis dieses Satzes kann folgendermaassen geliefert werden.

Unterscheiden wir die zwei Noden durch die Indices 1 und 2, und schreiben wir also v_1 und v_2, x_1 und x_2, ψ_1 und ψ_2. Wir haben alsdann:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2, \tag{2}$$

und

$$\psi_1 - v_1\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 - x_1\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \psi_2 - v_2\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2 - x_2\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2. \tag{3}$$

Weiter sind folgende Relationen zu benutzen:

$$d\varepsilon = T d\eta - p\,dv + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) dx\,, \tag{4}$$

und

$$\varepsilon - T\eta + pv = M_1\mu_1(1 - x) + M_2\mu_2 x = M_1\mu_1 + x\frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{5}$$

Die Gleichungen (1), (2) und (3) stellen die Eigenschaften eines Nodenpaares vor bei der Temperatur T; daraus sind die Eigenschaften eines Nodenpaares bei der Temperatur $T + dT$ herzuleiten, wenn für eine der Noden, z. B. die erste, die Grössen v_1 und x_1 um dv_1 und dx_1 zugenommen sind. Da das zweite Punktpaar auch ein Nodenpaar ist, so wird

$$d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 = d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2 \quad \text{und} \quad d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2$$

sein. Differentiiren wir (3) total, so erhalten wir:

$$\eta_1 dT + v_1 d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 + x_1 d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \eta_2 dT + v_2 d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 + x_2 d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1.$$

Substituiren wir jetzt

$$d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} dx_1 - \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_1 dT$$

und

$$d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} dx_1 - \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_1 dT,$$

so erhalten wir:

$$(v_2 - v_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} dx_1\right] + (x_2 - x_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} dx_1\right] +$$
$$+ \left[(\eta_2 - \eta_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_1\right] dT = 0. \tag{6}$$

Der Factor von dT kann folgender Weise zu

$$\frac{1}{T}\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1\right]$$

reducirt werden. Aus (5) geht hervor:

$$T(\eta_2 - \eta_1) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + p(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1.$$

Und aus (4) geht hervor:

$$T(v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_1 = (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 + p\,(v_2 - v_1)$$

und

$$T(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_1 = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 .$$

Die Summe der beiden letzteren Gleichungen, von der vorhergehenden abgezogen, liefert die gesuchte Umformung.

Nun ist die Bedeutung von

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1$$

leicht zu geben. Denken wir uns einen Raum $= v$, fast ganz mit der ersten Phase angefüllt, während der unendlich kleine übrige Theil die zweite Phase enthält. Sei die Menge der ersten Phase M Molecüle, und die Menge der zweiten Phase m Molecüle. Lassen wir diese bei constantem Volum sich zu einer homogenen Menge von $M + m$ Mol. vermischen, ohne Temperaturänderung, so wird der Energieverlust gleich

$$m\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1\right]$$

sein. Da ε_2 und ε_1 die Energien für moleculare Mengen bezeichnen, so ist die vorhandene Energiemenge vor der Vermischung $= M\varepsilon_1 + m\,\varepsilon_2$. Nach der Vermischung haben wir $M + m$ Molecüle eines homogenen Gemenges mit einigermaassen geänderter Zusammensetzung und mit einigermaassen geändertem Molecularvolum. Nennen wir diese Grössen nach der Vermischung x und v, so ist

$$(M + m)x = Mx_1 + m\,x_2$$

und

$$(M + m)\,v = Mv_1 + m\,v_2,$$

oder

$$x = x_1 + \frac{m}{M + m}(x_2 - x_1)$$

und

$$v = v_1 + \frac{m}{M + m}(v_2 - v_1).$$

Die neue moleculare Energie hat sich dann auch geändert und ist gleich

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{m}{M + m}(v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 + \frac{m}{M + m}(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1 + \text{etc.}$$

Diese letztere Grösse, multiplicirt mit $M + m$, und subtrahirt von $M\varepsilon_1 + m\varepsilon_2$ liefert die Energieabnahme, welche ich mit $m(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ bezeichnen werde. Unter $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ verstehen wir also den Grenzwerth des Energieverlustes pro Molecül, wenn bei constantem Volum und bei unveränderter Temperatur die zweite Phase sich in die erste mischt, vorausgesetzt, dass die erste Phase in so grosser Menge vorhanden ist, dass weder Zusammensetzung, noch Densität sich merkbar ändert. Die Gleichung (6) wird nunmehr:

$$(v_2 - v_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} d v_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \, \partial x_1} d x_1\right] + (x_2 - x_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} d v_1 + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} d x_1\right] + \frac{(\varepsilon_{2\cdot 1})_v}{T} d T = 0.$$

Der Werth von $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ ist, jedoch durch sehr langwierige Rechnungen[1]), in folgender einfachen Gestalt zu schreiben, welche uns ein Urtheil über das Vorzeichen erlaubt:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = - v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{1\cdot 2}),$$

wenn mit K_1 bezeichnet wird der Moleculardruck der ersten Phase, mit K_2 der der zweiten Phase, mit $K_{1\cdot 2}$ die gegenseitige Attraction. Die Grösse $K_1 + K_2 - 2 K_{1\cdot 2}$, pro Einheit der Oberfläche, ist die Kraft, welche sich der Vermischung entgegensetzt, und da die beiden Phasen, sich selbst überlassen, getrennt bleiben, so ist diese Kraft positiv, und folglich $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ negativ. Es giebt also Energievermehrung, wenn unter obigen Voraussetzungen die Stoffe in einem Raume sich homogen vermischen. Aber auch ohne dergleichen weitläufige Rechnungen würden wir, indem die bei der Vermischung zu leistende Arbeit in der Gestalt $m v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{1\cdot 2})$ geschrieben wird, sogleich den angegebenen Werth von $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ finden können. Die Vermischung erfordert nl. pro Oberflächeneinheit eine Kraft $= K_1 + K_2 - 2 K_{1\cdot 2}$; diese soll über eine solche Oberfläche und längs einer derartigen Strecke arbeiten, dass das Product davon $= m v_2$ ist. Da m unendlich klein gedacht wurde, giebt es nur eine einzige elementare Arbeitsmenge zu leisten, welche durch das Product von Kraft und

---

[1]) Vergl. van der Lee, Akademisch Proefschrift, Amsterdam 1898. S. 52—57.

Volumvergrösserung dargestellt wird. Diese positive Arbeitsquantität giebt also einen Energiegewinn.

Jetzt, da das Vorzeichen von $(\varepsilon_{2\cdot1})_v$ bestimmt ist, können wir zum Beweise des gegeben Satzes über die Art der Lageänderung der Binodalcurve bei Temperaturerhöhung übergehen. Nehmen wir $d v_1$ und $d x_1$ derart, dass

$$\frac{d v_1}{v_2 - v_1} = \frac{d x_1}{x_2 - x_1} = \frac{1}{\lambda},$$

wo λ eine positive Grösse ist, so liegt der Punkt $v_1 + d v_1$, $x + d x_1$ auf der Geraden, welche die Noden vereinigt, und näher bei der zweiten Node als der ursprüngliche erste Punkt. Dann können wir aus (6) herleiten:

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} d v_1^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} d v_1 d x_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} d x_1^2 \right) = - \frac{(\varepsilon_{2\cdot1})_v \, d T}{T}.$$

Für stabile Phasen ist der Factor von λ positiv, und da auch $-(\varepsilon_{2\cdot1})_v$ und λ positiv sind, so wird auch $d T$ positiv sein müssen — und folglich findet die vorausgesetzte Lageänderung bei Temperaturerhöhung statt.

Bei dieser Berechnung von $(\varepsilon_{2\cdot1})_v = - v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{1\cdot2})$ ist vorausgesetzt, dass der Moleculardruck keine Temperaturfunction enthält. Sobald dieses der Fall sein dürfte, ist es nicht mehr erlaubt, die bei constanter Temperatur geleistete Arbeit dem Energiegewinne gleichzusetzen. Ist $f(T)$ der Temperaturfactor des Moleculardrucks, so ist die Energievermehrung bei der geleisteten Arbeit nicht mehr dieser Arbeit gleich, sondern

$$1 - T \frac{f'(T)}{f(T)}$$

Mal grösser. Da $f(T)$ abnimmt, so wird dieser Factor > 1 sein. Die Conclusion in Bezug auf das Vorzeichen von $(\varepsilon_{2\cdot1})_v$ bleibt jedoch ungeändert.

Dennoch ist die Möglichkeit, dass zwei Binodalcurven, welche zu verschiedenen Temperaturen gehören, sich schneiden, nicht ausgeschlossen. Hätten wir es mit associirenden Stoffen zu thun, so ist beim Homogenwerden der zwei getrennten Phasen noch in der möglichen Vereinigung zu complexen Molecülen in derjenige Phase, welche die grössere Dichte besitzt, ein Energieverlust zu erwarten, welcher Verlust

gegen den oben berechneten Gewinn aufwiegen könnte. An der Seite der grösseren Dichten kann also in einem derartigen Fall die Regel fehlschlagen — in Uebereinstimmung mit dem, was bei einem einheitlichen associirenden Stoff, Wasser unterhalb 4° C., stattfindet.

Aber diese ganze Theorie ist nur mit Rücksicht auf normale Körper entworfen.

Setzt man in

$$\left[(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1}\right] d v_1 + \left[(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} + \right.$$

$$\left. + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\right] d x_1 = -(\varepsilon_{2\cdot 1})_v \frac{dT}{T},$$

$dT = 0$, dann giebt $\frac{d v_1}{d x_1}$ die Richtung der Tangente an der Binodalcurve an. Die Gleichung lehrt, dass diese Tangente und die Gerade, welche die Noden vereinigt, conjugirte Richtungen sind des Indicatrix der ψ-Fläche im betrachteten Punkt[1]). Ist $\frac{d v_1}{d x_1} = \infty$, was bei der Betrachtung der kritischen Erscheinungen sich zeigen wird (Moleculartheorie Fig. 5, Punkt P), so muss

$$(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} = 0,$$

oder

$$(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{d v_1}{d x_1}\right)_{p,\,T} = 0$$

sein, d. h. der Isopiest bei P hat eine Richtung, welche mit der Verbindungsgeraden der Noden zusammenfällt.

Möchte sich auch der Fall $\frac{d v_1}{d x_1} = 0$ zeigen können, so wird dieses in physikalischer Hinsicht kaum eine grosse Bedeutung besitzen. In diesem Falle soll

$$(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} = 0$$

sein. Zieht man, ausser Isopiesten (Curven, für welche $\frac{\partial \psi}{\partial v}$ constant ist) auch eine zweite Linienschaar, nl. die, für welche $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ constant ist, und wählen wir für derartige Curven das

---

[1]) Vergl. Korteweg, l. c.

Zeichen q, so kann diese Bedingung in folgender Weise geschrieben werden:

$$\left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{q,\,T} = \frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1}.$$

Auch geht aus der Differentialgleichung der Binodalcurve hervor, dass wenn $x_2 = x_1$, auch $\left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{\text{bin}} = \left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{p,\,T}$ ist. Und dass, wenn $v_1 = v_2$, $\left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{\text{bin}} = \left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{q,\,T}$ ist. Ist daher $x_2 = x_1$, so berührt eine Linie $p =$ const. die Binodalcurve; und ist $v_2 = v_1$, so wird diese letztere von einer Linie $q =$ const. berührt.

§ 5.

Beziehung zwischen p, x und T bei koexistirenden Phasen.

Da bei gegebener T die ψ-Oberfläche völlig bestimmt ist, und also auch die Binodalcurve, so wird, wenn x_1 gegeben ist, auch v_1 bestimmt sein. Aber dann auch p, der Druck. Aus dem vorhergehenden Kapitel geht jedoch genügend hervor, dass es nicht möglich ist, die Beziehung zwischen v, x und T in endlicher Gestalt zu finden; ebenso wenig ist dieses mit p der Fall. Wir werden uns somit auch hier begnügen müssen mit der Herleitung einer Beziehung zwischen den Differentialen von p, x und T, ebenso wie wir in (6) eine Beziehung gegeben haben zwischen den Differentialen von v, x und T. Wir werden diese Relation, aus welcher viele Eigenschaften gefunden werden können, in zwei Weisen herleiten. Dieselbe kann nl. gefunden werden, entweder durch Substitution in (6) von

$$d\,v_1 = \frac{d\,v_1}{d\,p}\,d\,p + \frac{d\,v_1}{d x_1}\,d\,x_1 + \frac{d\,v_1}{d\,T}\,d\,T$$

statt $d\,v_1$, oder mehr unmittelbar. Mit dieser mehr directen Herleitung werden wir anfangen.

Aus Gleichung (5), Seite 102, nl.

$$\varepsilon - T\eta + p\,v = M_1\,\mu_1 + x\left(\frac{\partial\,\psi}{\partial\,x}\right)_{v,T},$$

können wir durch totale Differentiirung, und mit Rücksicht auf

$$d\varepsilon = T\,d\eta - p\,dv + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{v,\eta} dx,$$

oder

$$d\varepsilon = T\,d\eta - p\,dv + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{v,T} dx,$$

oder

$$d\varepsilon = T\,d\eta - p\,dv + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{p,T} dx,$$

herleiten:

$$v\,dp - \eta\,dT = d(M_1\mu_1) + x\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{p,T}$$ [1].

Dieses gilt für jede homogene Phase. Da für jedes Paar koexistirende Phasen p, T, $M_1\mu_1$ und $M_2\mu_2 - M_1\mu_1$ gleich sein müssen, und für ein zweites, dem ersten folgenden, auch die Veränderungen dieser Grössen gleich sein müssen, so können wir setzen:

$$v_1\,dp - \eta_1\,dT = d(M_1\mu_1) + x_1\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T}$$

und

$$v_2\,dp - \eta_2\,dT = d(M_1\mu_1) + x_2\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T},$$

oder

$$(v_2 - v_1)\,dp = (\eta_2 - \eta_1)\,dT + (x_2 - x_1)\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T}.$$

Betrachten wir $\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T}$ als Function von x, p und T, und schreiben wir also:

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}\,dx_1 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial p}\,dp + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial p}\,dT,$$

oder

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}\,dx_1 + \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} dT,$$

so erhalten wir:

$$\left[(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{p,T}\right] dp = \left[(\eta_2 - \eta_1) - \right.$$
$$\left. - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)_{p,T}\right] dT + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1. \quad (7)$$

[1] Die Zeichen ε, η, ψ, ζ und χ sind in Übereinstimmung mit Gibbs' Heterogeneous Substances etc. gewählt, nl. $\psi = \varepsilon - T\eta$, $\zeta = \varepsilon - T\eta + pv$, $\chi = \varepsilon + pv$. Die Gleichheit von $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{v,\eta}$, $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{v,T}$ und $\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{p,T}$ wird leicht erkannt, wenn aus $d\varepsilon = T\,d\eta - p\,dv + \left(\frac{\partial\varepsilon}{dx}\right)_{v,T} dx$ die Werthe von $d\psi$ und $d\zeta$ hergeleitet werden.

Die Bedeutung des Factors von dp kann in folgender Weise angegeben werden. Diese Grösse ist der Grenzwerth der Volumverminderung pro Molecül der zweiten Phase, wenn diese in die erste gemischt wird, und nach der Mischung das Volum zu demjenigen bei dem ursprünglichen Druck und der ursprünglichen Temperatur reducirt wird, falls die erste Phase in unendlich grosser Menge gedacht wird, oder umgekehrt die zweite Phase in unendlich geringer Menge. Sei nl. die Molecülzahl der ersten Phase M Molecüle, die der zweiten Phase m Molecüle. Sei v_1 das Molecularvolum der ersten und v_2 das der zweiten Phase, so ist vor der Vermischung das Gesammtvolum $= Mv_1 + mv_2$. Nach der Vermischung ist

$$x = x_1 + \frac{m}{M+m}(x_2 - x_1),$$

und das Molecularvolum unter dem ursprünglichen Druck und der nämlichen Temperatur:

$$v = v_1 + \frac{m}{M+m}(x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} + \text{etc.}$$

Die Menge beträgt $M + m$ Molecule, und das Totalvolum ist also:

$$(M+m)v_1 + m(x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} +$$
$$+ \frac{1}{2}\frac{m^2}{M+m}(x_2 - x_1)^2\left(\frac{d^2v_1}{dx_1^2}\right)_{p,T} + \text{etc.}$$

Die Volumverminderung beträgt also:

$$m\left[(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} - \frac{1}{2}\frac{m}{M+m}(x_2 - x_1)^2\left(\frac{d^2v_1}{dx_1^2}\right)_{p,T} - \text{etc.}\right].$$

Für eine moleculare Menge der ersten Phase finden wir den Factor von m, und für den Grenzwerth, wenn m unendlich klein ist in Bezug auf M, finden wir:

$$(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T}.$$

Bezeichnen wir diese Grösse mit $v_{2\cdot 1}$.

Die Bedeutung des Factors von dT ist folgende. Mit T multiplicirt, repräsentirt dieser Factor die Wärmemenge, welche pro moleculare Menge der zweiten Phase frei wird, wenn wir den Process ausführen, welcher oben bei der Erörterung der Bedeutung von $v_{2\cdot 1}$ vorausgesetzt wurde. Wir werden dieses in folgender Weise zeigen.

$$T(\eta_2 - \eta_1) = (\varepsilon_2 + p\,v_2) - (\varepsilon_1 + p\,v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,x_1}\right)_{p,\,T},$$

oder

$$T(\eta_2 - \eta_1) = (\chi_2 - \chi_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,x_1}\right)_{p,\,T}.$$

Addiren wir zu beiden Gliedern von

$$d\,\varepsilon = T\,d\,\eta - p\,d\,v + \left(\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,x}\right)_{p,\,T}$$

die Grösse $d(p\,v)$, so erhalten wir:

$$d\,\chi = T\,d\,\eta + v\,d\,p + \left(\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,x}\right)_{p,\,T} d\,x,$$

woraus hervorgeht:

$$T\left(\frac{\partial\,\eta}{\partial\,x}\right)_p = \left(\frac{\partial\,\chi}{\partial\,x}\right)_p - \left(\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,x}\right)_{p,\,T}.$$

Subtrahiren wir letzere Gleichung $(x_2 - x_1)$ Mal von $T(\eta_2 - \eta_1)$, so erhalten wir:

$$T\left[(\eta_2 - \eta_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial\,\eta_1}{\partial\,x_1}\right)_p\right] = \left[(\chi_2 - \chi_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial\,\chi_1}{\partial\,x_1}\right)_p\right].$$

Diese Gleichung, gültig für alle umkehrbaren Processe, wo p constant gehalten wird, wird ihre Gültigkeit beibehalten, wenn ohnehin T constant gehalten wird, sodass also den Grössen $\left(\frac{\partial\,\eta_1}{\partial\,x_1}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial\,\chi_1}{\partial\,x_1}\right)_p$ noch der Index T hinzugefügt werden darf. Für das zweite Glied können wir schreiben:

$$\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial\,\varepsilon_1}{\partial\,x_1}\right)_{p,\,T}\right] + p\left[(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial\,v_1}{\partial\,x_1}\right)_{p,\,T}\right].$$

Der erste Theil ist der Energieverlust bei der betrachteten Mischung, der zweite Theil die äussere Arbeit, welche dabei auf das Gemenge geleistet wird. Zusammen geben sie also die frei werdende Wärme, welche wir mit $w_{2\cdot 1}$ bezeichnen werden. Bezeichnen wir den genannten Energieverlust, wenn die Vermischung unter constantem Druck stattfindet, mit $(\varepsilon_{2\cdot 1})_p$, so besteht folgende Beziehung zwischen $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ und $(\varepsilon_{2\cdot 1})_p$:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v + \left(\frac{\partial\,\varepsilon_1}{\partial\,v_1}\right)_{T,\,x} v_{2\cdot 1} = (\varepsilon_{2\cdot 1})_p.$$

Wir können diese Gleichung zunächst sofort aus der Bedeutung der Grössen $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ und $(\varepsilon_{2\cdot 1})_p$ herleiten, aber auch direct. Der Energieverlust, bei der Vermischung unter constantem Druck, kann in zwei Theile gespaltet werden. Erst kann man das Volum constant erhalten; alsdann beträgt der Energieverlust $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$. Jetzt lasse man das Volum sich

um den Betrag $m v_{2 \cdot 1}$ verkleinern, welcher wegen der Voraussetzung über den Werth von m unendlich klein ist. Dann wird ein neuer Energieverlust stattfinden, gleich

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T,x} m v_{2 \cdot 1},$$

sodass der ganze Energieverlust pro Molecül nunmehr beträgt:

$$(\varepsilon_{2 \cdot 1})_v + \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T,x} v_{2 \cdot 1}.$$

Wir erhalten dann für $w_{2 \cdot 1}$ den Werth

$$w_{2 \cdot 1} = (\varepsilon_{2 \cdot 1})_v + \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T,x}\right] v_{2 \cdot 1}.$$

Die nachfolgende Bemerkung ist nach diesen Betrachtungen vielleicht nicht ganz überflüssig. Wir können die Mischung nicht bei constantem Druck stattfinden lassen. Ist die zweite Phase eine Gasphase, so muss, damit Homogenität eintritt, der Druck erhöht werden. Dann erst kann man unter Benutzung der Verzögerungserscheinungen den Druck zu dem ursprünglichen Betrag zurückbringen, während die Homogenität erhalten bleibt. Es hätte also den Anschein, dass die äussere Arbeit nicht genau durch $p v_{2 \cdot 1}$ darzustellen wäre, sondern dass dafür einen viel verwickelteren Werth gewählt werden sollte. Es muss jedoch im Auge behalten werden, dass hier von Grenzwerthen die Rede ist, und dass wir diese am bequemsten finden, indem wir m unendlich klein voraussetzen. Dann haben wir also den Fall, dass man den Körper (das Gemenge, enthaltend $M + m$ Molecüle) eine unendlich kleine Aenderung erleiden lässt. In diesem Fall wird

$$d Q = d \varepsilon + p \, d v$$

vollkommen genau gültig sein, und wird die Druckänderung während des Überganges von v zu $v + dv$ als eine Infinitesimale höherer Ordnung vernachlässigt werden müssen.

Betrachten wir schliesslich noch die Bedeutung des Factors von $(x_2 - x_1) d x_1$, nl. $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1}\right)_{p, T}$.

Diese Grösse ist die nämliche, jedoch in kürzerer Form, welche in den Gleichungen A (Moleculartheorie, S. 13) unter der Gestalt

$$\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}}$$

vorkommt. Da $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T}$, so finden wir:

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_{v,T} + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v\, \partial x}\right)_T \left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_{p,T}.$$

Schreiben wir im zweiten Gliede statt $\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_{p,T}$ den Werth

$$-\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\, \partial v}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}},$$

so geht obige Gleichheit sogleich hervor.

Für stabile Phasen ist $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T}$ folglich immer positiv.

Wir werden jetzt der Gleichung (7) folgende Gestalt geben:

$$v_{2\cdot 1}\, dp = \frac{w_{2\cdot 1}\, d\,T}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial\, x_1^2}\right)_{p,T} d\,x_1,$$

während für die zweite Phase, welche unter dem nämlichen Druck steht, die Gleichung gilt:

$$v_{1\cdot 2}\, dp = \frac{w_{1\cdot 2}\, d\,T}{T} + (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} d\,x_2.$$

Die Herleitung aus Gleichung (6), S. 102 führt nach einigen Reducirungen zu dem Ausdruck

$$v_{2\cdot 1}\, dp = \frac{d\,T}{T}\left[(\varepsilon_{2\cdot 1})_v + T\left(\frac{\partial\, p}{\partial\, T}\right)_{v,x} v_{2\cdot 1}\right] + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1,$$

aber, da

$$T\left(\frac{\partial\, p}{\partial\, T}\right)_{v,x} = p + \left(\frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, v_1}\right)_{T,x},$$

so kommt auch in dieser Weise die nämliche Gleichung zum Vorschein.

§ 6.

Die kritischen Erscheinungen bei einem Gemenge.

Die Grössen p, T und x für koexistirende Phasen können als Ordinaten einer Oberfläche betrachtet werden, welche bei einem Gemenge an die Stelle der Sättigungsgeraden für den ge-

sättigten Dampf eines einheitlichen Stoffes tritt. Wählen wir bei einer gewissen Temperatur ein gewisses Gemisch in verdünntem Gaszustande, und verkleinern wir das Volum bis es auf den Gaszweig der Binodalcurve gekommen ist, so besteht da ein Druck, welcher einen ersten Punkt einer solchen Oberfläche liefert. Bei weiterer Volumverkleinerung, bis der Flüssigkeitszweig erreicht ist und der Körper den Raum wiederum homogen anfüllt, wird ein zweiter Druck, grösser als erstgenannter, erhalten, welcher einen zweiten Punkt, oberhalb dem erstgenannten, liefert. Dass dieser zweite Druck nicht kleiner als der erstgenannte sein kann, geht hervor aus der Gestalt des Durchschnitts mit der derivirten Fläche, welche von unten gesehen convex ist, oder in einem Specialfall eine Gerade ist (§ 4, Seite 100). In diesem letzteren Falle fallen die beiden genannten Punkte zusammen.[1]) Die Eigenschaften dieser Oberfläche werden wir später behandeln, aber bemerken hier nur, dass diese Fläche aus zwei Blättern besteht. An den Seiten, für $x = 0$ und $x = 1$, schneiden diese beiden Blätter sich in der Spannungscurve des gesättigten Dampfes der Componenten.

Die Voraussetzung, dass T so hoch genommen werden kann, dass keine Trennung in zwei Phasen mehr stattfindet, und dass es also für jedes Gemisch eine höchste Temperatur für diese Trennung giebt, deckt sich mit der Voraussetzung, dass diese Blätter bei einem gewissen Werthe von T zusammenfallen, und oberhalb dieser Temperatur nicht mehr bestehen. Aber dann bleibt es sogar bei dieser beliebig angenommenen Voraussetzung noch völlig unentschieden, in welcher Weise diese Blätter zusammenfallen. Geschieht dieses durch kontinuirliche Änderung, oder begegnen sie sich in einer scharfbegrenzten Curve; und berühren sie sich in diesem Falle, oder schneiden sie sich unter einem gewissen Winkel.

Im vorhergehenden Kapitel ist als Differentialgleichung dieser Oberfläche gefunden:

$$v_{2 \cdot 1}\, d p = \frac{w_{2 \cdot 1}\, d T}{T} + (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p, T} d x_1 .$$

[1]) Freilich unabhängig davon kann man aus der Thatsache, dass es stabiles Gleichgewicht giebt, schliessen, dass Volumverkleinerung nicht mit Druckerniedrigung verbunden sein kann.

Doch wenn wir aus dieser Beziehung eine Antwort auf obige Fragen entlehnen wollen, so muss vorher der Gang von $v_{2 \cdot 1}$ und $w_{2 \cdot 1}$ bekannt sein; und um über den Gang dieser Grössen urtheilen zu können, werden wir zu der ψ-Fläche zurückkehren müssen.

Bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. so niedrig, dass alle ψ-Curven, aus welchen die Fläche besteht, die beiden Inflexionspunkte besitzen, verläuft über die Fläche eine Falte, welche sich über die ganze Breite ausdehnt, und welche wir Querfalte nennen werden. Der Fall, dass auch, wie in Fig. 4 der „Moleculartheorie" gezeichnet ist, eine Längsfalte besteht, und dass somit im Flüssigkeitszustande nur unvollkommene Mischung stattfindet, lassen wir vorläufig auf sich ruhen. Alsdann besteht die ψ-Fläche also aus zwei getrennten convex-convexen Theilen.

Steigt nun die Temperatur, bis die kritische Temperatur eines der Componenten erreicht ist, und noch etwas darüber, so ist an jener Seite jedenfalls

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2 > 0 .$$

Die Grösse $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ ist dann nl. positiv, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$, während $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}$ einen endlichen Werth besitzt. Die beiden convex-convexen Theile sind folglich an dieser Seite zusammengeflossen, und die Querfalte verläuft also nicht mehr über die ganze Breite. Die Falte hat dann einen Endpunkt bekommen, und dieses geschieht, wie bei der mathematischen Discutirung der Falten gezeigt wird, in solcher Weise, dass die zwei Noden sich einander nähern und schiesslich zusammenfallen, sodass in diesem Endpunkt der Falte, Faltenpunkt genannt, die Richtung der Noden gerade mit der Richtung der Binodalcurve zusammenfällt. Die beiden Zweige der Spinodalcurve haben sich dann zu gleicher Zeit einander genähert, und im Faltenpunkte berühren die Spinodal- und Binodalcurven einander (Moleculartheorie Fig. 5). Der Faltenpunkt ist somit auch ein Punkt der Spinodalcurve, und muss also gelegen sein auf der Curve, für welche

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2 = 0$$

ist. Zieht man unweit des Faltenpunktes eine Gerade, welche zwei Noden verbindet, so liegt eine dieser Noden rechts, die andere links; und da für diese zwei der Druck gleich ist, so wird der Druck im Faltenpunkte ein Maximum oder ein Minimum sein. Nun ist es eine Frage von höchster Wichtigkeit, wo in einem derartigen Fall der Faltenpunkt liegt. Wäre derselbe so weit wie möglich von der Seite entfernt, sodass die im Faltenpunkt an der Binodalcurve angebrachte Tangente der v-Axe parallel läuft, so sind bei einem Gemenge die kritischen Erscheinungen die nämlichen wie bei einem einheitlichen Stoffe. Wäre dagegen der Faltenpunkt an irgend einer anderen Stelle gelegen, z. B. wie in Fig. 5 der „Moleculartheorie", wo C der Faltenpunkt ist, und P der Punkt, wo die Tangente parallel der v-Axe ist, so sind die kritischen Erscheinungen von den eines einheitlichen Stoffes verschieden. Ein einheitlicher Stoff verkehrt in kritischen Umständen, sobald die beiden folgenden Kennzeichen vereinigt sind: 1. Eine Temperaturerniedrigung, sei dieselbe noch so gering, muss die Homogenität zerstören; 2. die zwei Phasen, in welchen sich alsdann der Körper trennt, müssen unendlich wenig in ihren Eigenschaften verschieden sein.

Ist nun der Faltenpunkt an anderer Stelle als P gelegen, so ist die Temperatur, für welche die Falte gezeichnet ist, die kritische Temperatur für dasjenige Gemisch, für welches der Werth von x durch den Punkt C bestimmt ist; in dem Sinne, dass zwei Phasen koexistiren können, welche unendlich wenig in Eigenschaften verschieden sind — wobei dann noch zu bemerken ist, dass dieses allein der Fall ist, wenn der bei C gehörige Druck vorhanden ist. Dagegen ist diese nämliche Temperatur die kritische Temperatur eines anderen Gemisches, nl. desjenigen, welches durch P bestimmt ist; in dem Sinne, dass stets, welcher der Druck auch sei, Homogenität bestehen wird, aber dass — wenn der Zustand durch P angegeben wird — eine Trennung auftreten wird, sobald man die Temperatur etwas erniedrigt, während die zwei Phasen, in welchen der Körper sich alsdann trennen wird, stark in Eigenschaften abweichen werden. Für ein nämliches Gemisch werden diese beiden kritischen Temperaturen verschieden sein. Nennen wir die erste kritische Faltenpunktstemperatur, und bezeichnen wir dieselbe durch T_f; nennen wir die zweite kritische Be-

rührungspunktstemperatur, und bezeichnen wir dieselbe durch T_{tg}, so haben wir:

$$T_{tg} > T_f .$$

Denn wir würden die Temperatur erhöhen müssen, um die Falte so weit von der ψ-Fläche abzuschieben, dass für den Berührungspunkt der nämliche Werth von x gefunden wird, wie jetzt für den Faltenpunkt.

Wäre der Faltenpunkt dagegen stets mit dem Punkt P zusammenfallend, so würden auch für ein Gemisch die zwei genannten kritischen Kennzeichen zusammenfallen. Es kann jedoch nur ausnahmsweise der Faltenpunkt mit dem Punkt P zusammenfallen. Wir bemerkten nl., dass im Faltenpunkt der Druck entweder Maximum oder Minimum ist, und dass also, wenn ein Curvenelement der Binodalcurve durch ds bezeichnet wird, $\frac{dp}{ds}$ im Faltenpunkt $= 0$ ist. Wäre die Tangente im Faltenpunkt der v-Axe parallel, so wäre also $\frac{dp}{dv}$ oder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$. Aber es geht auch aus der Thatsache, dass der Faltenpunkt ein Punkt der Spinodalcurve ist, hervor, dass

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0 .$$

Beide Bedingungen sind streitig, ausser in sehr speciellen Fällen, nl. im Fall, dass $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$, und im Fall, dass $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$ ist. Dass die beiden kritischen Kriterien vereinigt vorkommen, kann also, ausser für die Componenten (wo $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$), nur stattfinden, wenn

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = -\frac{\partial p}{\partial x} = 0$$

ist. Nach § 9 der „Moleculartheorie" lautet die Bedingung, dass die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf die gleiche ist:

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial x} dv = 0 .$$

Diese Bedingung reduciert sich zu $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$, wenn die Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes gleich sind, d. h. $v_1 = v_2$. Der genannte Umstand kommt somit nur bei den Gemischen

vor, welche — und das bei der kritischen Temperatur — in unveränderter Zusammensetzung überdestilliren, und welche sich in so mancherlei Hinsichten wie ein einheitlicher Stoff verhalten.

Das Zusammenfliessen der beiden convex-convexen Theile, welche auf der ψ-Fläche bei niederen Temperaturen getrennt sind, kann jedoch auch in anderer Weise stattfinden als wir bis jetzt vorausgesetzt haben. Bis jetzt wurde von uns vorausgesetzt, dass das Zusammenfallen an einer der Seiten anfängt, und dass die Falte bei Temperaturerhöhung von der Oberfläche abgeschoben wird. Diese Voraussetzung entspricht der Meinung, dass die kritische Temperatur einer der Componenten einen kleinsten Werth hat, und dass für jedes Gemisch entweder der Werth von T_f, oder der von T_{tg} zwischen den kritischen Temperaturen der Componenten eingelegen ist. Das Zusammenfallen kann jedoch auch irgendwo in der Mitte der Oberfläche anfangen. Bei Temperaturerhöhung kann die Falte sich in einem von den Seiten entfernten Punkt zusammenschnüren, und bei einem gewissem Werth von T anfangen sich in zwei getrennte Falten zu spalten, welche dann jede für sich, die eine links, die andere rechts, von der Oberfläche abgeschoben werden. In diesem Falle müssen somit bei Temperaturen, bei welchen die ψ-Curven der Componenten noch die beiden Inflexionspunkte besitzen, für eine gewisse Gruppe von Gemischen ψ-Curven existiren, in welchen die Inflexionspunkte schon verschwunden sind. Nun fallen die Inflexionspunkte einer ψ-Curve zusammen bei der Temperatur

$$T = \frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x MR},$$

— und es muss somit für eine gewisse Gruppe von x-Werthen $\frac{a_x}{b_x} < \frac{a_1}{b_1}$ und auch $\frac{a_x}{b_x} < \frac{a_2}{b_2}$ sein — oder mit anderen Worten: die Funktion $\frac{a_x}{b_x}$ muss für Werthe von x zwischen 0 und 1 ein, Minimum besitzen. Die Bedingung, dass $\frac{a_x}{b_x}$ solch einen Minimal- oder Maximalwerth hat, führt zu der Forderung (s. § 9 der „Moleculartheorie“), dass $\frac{a_{1 \cdot 2}}{b_{1 \cdot 2}}$ ausserhalb den Werthen von $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$ liegt. Ist $\frac{a_{1 \cdot 2}}{b_{1 \cdot 2}} < \frac{a_1}{b_1}$ und $< \frac{a_2}{b_2}$, so giebt es ein Minimum, und umgekehrt.

Die Existenz einer solchen minimalen kritischen Temperatur für Gemische ist keine Seltenheit. Schon lange, bevor ich zu der Wahrscheinlichkeit davon aus dem Verlauf von $\frac{a_x}{b_x}$ geschlossen hatte, hatten einige Beobachtungen mich zu diesem Schluss geführt (1. Theil, S. 152). Und aus den Beobachtungen von Kuenen würden wir fast schliessen, dass es keine Ausnahme, sondern Regel ist. Auch Quint hat bei Gemengen von ClH und C_2H_6, von welchen die kritischen Temperaturen 20^0 auseinander liegen, das nämliche gefunden.[1]) Weiter weise ich hier nach einer Abhandlung von mir „Eine angenäherte Regel für den Verlauf der Faltenpunktscurve eines Gemenges“ hin.[2])

Zum richtigen Begriff der Umstände bei einer solchen Spaltung einer Falte führen wir Folgendes an. Bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher in einer gewissen ψ-Curve die Inflexionspunkte verschwinden, und welche nach unserer Theorie durch den Minimalwerth von $\frac{a_x}{b_x}$ gegeben wird, findet die Spaltung der Falte noch nicht statt. In diesem Falle ist in dem Punkt, wo die beiden Inflexionspunkte zusammenfallen, wohl $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, und sogar $\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3} = 0$, aber für einen Faltenpunkt, und also auch für einen Doppel-Faltenpunkt, muss $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ wiederum positiv sein und gleich $\frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}$. Weder die Binodal-, noch die Spinodalcurve haben somit alsdann einen Doppelpunkt; nur wenn man auch den Ort der Punkte gezeichnet hätte, wo die ψ-Curven Inflexionspunkte besitzen, würde man eine Curve mit einem Doppelpunkt erhalten. Erst bei Temperaturerhöhung, welche jedoch nur gering sein wird,[3]) erhalten die Binodal- und Spinodalcurve einen nämlichen Punkt als Doppelpunkt — und der Ort der Inflexionspunkte ist dann schon in zwei getrennte Zweige zerfallen.

---

[1]) Vergl. Kuenen, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**; und Quint, Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899.

[2]) Versl. K. A. v. W. Amst. 1897; Archives Neerl. (2) 2.

[3]) Vergl. Eine angenäherte Regel etc. Versl. K. A. v. W. Amst. 1897.

Die Curve gleichen Drucks, der Isopiest, welcher durch den Doppelpunkt geht, hat dort einen Inflexionspunkt.[1]) Dieses kann u. A. in folgender Weise demonstrirt werden.

Da $v = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_{x,T}$, so können wir schreiben:

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T}}{\partial p},$$

oder

$$\partial \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \right.$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{x,T} \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} =$$

Bezeichnen wir $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} -$

$$- \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^3 \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$$

Es wird also in einem Punkte, wo f und $\frac{\zeta}{\partial v}$

sind, und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ nicht $= 0$ ist, $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = 0$ sein. Diese drei Bedingungen sind aber im genannten Doppelpunkt erfüllt. Daraus können wir auch herleiten, dass wenn die Spaltung bei Temperaturerhöhung zu Stande gekommen ist, die Stelle des Faltenpunkts auf den zwei getrennten Falten verschieden sein wird, d. h., dass $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ für den einen Punkt positiv, und für den andern Punkt negativ sein wird. Wir werden jedoch später in deutlicherer Weise zeigen, dass der Trennungspunkt einer Falte zugleich Uebergangspunkt ist für die beiden Fälle, nl. Faltenpunkt an der Seite der grossen, oder an der Seite der kleinen Volumen.

In den Fällen, wo bei Gemischen von zwei Stoffen von einer minimalen kritischen Temperatur die Rede ist, kann noch eine andere Eigenthümlichkeit erwartet werden, welche dann auch von Kuenen bei Gemengen von N_2O und C_2H_6 gefunden ist, und von Quint bei Gemengen von ClH und C_2H_6, nl. dass alsdann bei einem gewissen Werth von x, verschie-

[1]) Vergl. Kennzeichen etc. Versl. K. A. v. W. Amst. Mai 1895.

den von dem der Minimaltemperatur, die koexistirende Flüssigkeit und Dampf eine gleiche Zusammensetzung aufweisen. In § 9 der „Moleculartheorie“ habe ich die Bedingungen für den Umstand, dass $x_1 = x_2$ ist, untersucht, und auf den Zusammenhang hingewiesen, welcher zwischen dieser Eigenthümlichkeit und der Existenz einer Minimaltemperatur besteht. Ich bin dort zu dem Schluss gekommen, dass aus $x_1 = x_2$ hergeleitet werden kann:

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{d\,b}{d\,x} = \frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x}.$$

Denken wir uns zwei extreme Fälle: 1. dass v_2, das Dampfvolum, unendlich gross ist, und setzen wir dann $v_1 = b$. Alsdann finden wir, dass die Bedingung $x_1 = x_2$ zugleich diejenige für $\frac{d\frac{a}{b}}{d\,x} = 0$ ist. 2. dass $v_1 = v_2$ ist, und setzen wir dann $v_1 = v_2 = 3\,b$, dann wird die Bedingung für $x_1 = x_2$ die folgende:

$$\frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x} = \frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x},$$

oder

$$\frac{d\log\frac{a}{b}}{d\,x} = -\frac{1}{3}\frac{d\log b}{d\,x}.$$

Denken wir uns x immer so gewählt, dass $\frac{d\,b}{d\,x}$ positiv ist, z. B. bei N_2O und C_2H_6 und bei ClH und C_2H_6 in der Weise, dass C_2H_6 als Beimischung betrachtet wird, dann werden wir für den x-Werth in diesem zweiten Fall die Regel geben können, dass für diesen Werth $\frac{a_x}{b_x}$ abnimmt. Besteht also eine Minimaltemperatur, so ist der Werth von x, für welche $x_1 = x_2$ ist, kleiner als der, welcher zu der Minimaltemperatur gehört — und umgekehrt, wenn es eine Maximaltemperatur giebt, so ist dieser Werth von x grösser.

Wir schliessen hieraus, dass der Werth von x, für welchen $x_1 = x_2$ ist, mit ändernder Temperatur variirt; und dass derselbe bei zunehmender Temperatur, bei Existenz einer Minimaltemperatur, sich bewegt in der Richtung von Gemengen, welche stets mehr von der Componente mit der kleinsten Moleculargrösse (b) enthalten — somit bei Gemengen von N_2O und C_2H_6,

oder von ClH und C_2H_6 in der Richtung von N_2O oder ClH — und dass dieser x-Werth sich bei der kritischen Temperatur so weit bewogen hat, dass $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$.

Hätte $\frac{a_x}{b_x}$ einen Maximalwerth, so fängt die Falte an, sich von einer der Seiten zurückzuziehen, wie wir dieses oben vorausgesetzt haben, doch wird bei der kritischen Temperatur der anderen Componente die Falte sich auch von jener Seite lösen, und es wird dann eine geschlossene Falte bestehen, welche zwei Faltenpunkte aufweist. Es ist von diesem Fall noch kein Beispiel bekannt. Die Bedingung dafür ist, dass $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} > \frac{a_1}{b_1}$ und $> \frac{a_2}{b_2}$, und es ist fraglich, ob der grosse Werth, welcher alsdann für $a_{1\cdot 2}$ gefordert wird, thatsächlich vorkommen wird. Wohl ist die Erscheinung von $x_1 = x_2$, z. B. bei Gemischen von Wasser und Salzsäure, in dem Sinne begegnet, dass daraus zu einer maximalen kritischen Temperatur geschlossen werden kann. Es besteht nl. ein Minimaldruck, und dieser gehört zu einer Maximaltemperatur, ebenso wie ein Maximaldruck zu einer Minimaltemperatur gehört (wir kommen hierauf später zurück). Aber bis jetzt ist dieses nur beobachtet in Fällen, in welchen der eine der Körper (Wasser) associirend ist, und wo der andere Körper, ClH oder NO_3H, elektrolytische Dissociation erleidet — und es würde eine specielle Untersuchung fordern, welche der gegebenen Regeln auch dann noch gültig sind, und welche nicht.

Die Eigenthümlichkeit, welche wir jetzt besprochen haben, dass es bei der kritischen Temperatur ein Gemenge giebt, für welches $x_1 = x_2$ betrachtet werden kann, war von uns schon auf S. 116 erörtert. Wir fanden dort, dass dann $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}$ oder $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ sein muss, oder $\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} = \frac{1}{v^2}\frac{da}{dx}$. Setzen wir $MRT = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ und $v = 3\,b_x$, so finden wir wiederum die oben gefundene Bedingung $\frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ zurück. Aber dann liegt (s. Seite 116) der Faltenpunkt derart, dass die Tangente der Volum-Axe parallel ist. Diese Lage können wir als Uebergang betrachten von einer Lage an der Seite der kleinen Vo-

lumen und von einer an der Seite der grossen Volumen. Und in der That wird auch der Faltenpunkt für Werthe von x, welche grösser oder kleiner sind, verschieden gelegen sein.

§ 7.

Der Werth von $v_{2.1}$ und $w_{2.1}$ längs der Binodalcurve.

Wählen wir einen Punkt auf der Binodalcurve, und betrachten wir diesen stets als den ersten Punkt, so wird der Werth von $v_{2\cdot 1} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{p,\,T}$ bei continuirlicher Aenderung der Lage dieses Punktes sich auch continuirlich ändern. So lange die Binodalcurve aus zwei getrennten Zweigen besteht, sodass wir von einem Flüssigkeitszweig und von einem Dampfzweig reden können, kann das Vorzeichen von $v_{2\cdot 1}$ nicht zweifelhaft sein. Auf dem Flüssigkeitszweig ist diese Grösse positiv und auf dem Dampfzweig negativ. Bei $x = 0$ ist $v_{2\cdot 1} = v_2 - v_1$ für den ersten Component, und bei $x = 1$ gleich $v_2 - v_1$ für den zweiten Component. Sind wir auf dem Flüssigkeitszweig, so ist v_2 das Volum der Dampfphase und v_1 das der Flüssigkeitsphase. Und umgekehrt, wenn wir uns auf dem Dampfzweig befinden.

Ist die Binodalcurve an einer der Seiten geschlossen, so muss $v_{2\cdot 1}$, wenn wir am Anfangspunkt des Flüssigkeitszweiges anfangen, sich wiederum continuirlich ändern, von einer gewissen positiven Grösse abgerechnet, um zu endigen mit einem gleich grossen negativen Werth. Und obgleich wir das genaue Gesetz dieser Aenderung nicht kennen, können wir doch mit Gewissheit schliessen 1., dass der Zeichenwechsel stattfindet in dem Punkt der Binodalcurve, wo die Tangente der Volumaxe parallel ist — etwas, wozu wir schon im § 4, S. 106, geschlossen haben; und 2., dass auch im Faltenpunkt $v_{2\cdot 1} = 0$ ist, ohne dass dieses Nullwerden von Zeichenwechsel begleitet ist. Da im Faltenpunkt $v_2 = v_1$ und $x_2 = x_1$ ist, wird man in der Nähe des Faltenpunkts setzen können:

$$v_{2\cdot 1} = (v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{p,\,T} = \frac{1}{2}(x_2 - x_1)^2\left(\frac{d^2\,v_1}{d\,x_1^{\,2}}\right)_{p,\,T} + \text{etc.},$$

aus welchem Ausdruck hervorgeht, dass die Grösse $v_{2\cdot 1}$ an beiden

Seiten des Faltenpunkts das nämliche Vorzeichen besitzt, nl. das von $\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^2}\right)_{p,\, T}$. Ist folglich der Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen gelegen, wie in Fig. 5 der „Moleculartheorie“ gezeichnet ist, wo $v_{2\cdot 1}$ positiv ist, so ist im Faltenpunkt $\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^2}\right)_{p,\, T}$ positiv. Wäre derselbe an der Seite der grossen Volumen gelegen, wo $v_{2\cdot 1}$ negativ ist, so ist $\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^2}\right)_{p,\, T}$ negativ.

Die Grössen $v_{2\cdot 1}$ in zwei Noden sind folglich nicht, was ja auch aus der Gestalt des Ausdrucks für $v_{2\cdot 1}$ sofort sich darthut, einander gleich mit entgegengesetztem Vorzeichen. Dies ist nur der Fall im Anfangspunkt, d. h. für einen Componenten. Sogar ist in der Nähe des Faltenpunkts das Vorzeichen gleich geworden. Dass für den Punkt P die Grösse $v_{2\cdot 1} = 0$ ist, bedeutet nichts Anderes, als dass in den kritischen Berührungspunktsumständen eine Phase, welche fast den ganzen Raum erfüllte, und welche neben sich die koexistirende Phase hätte, sich mit dieser im constanten Volum zu einer homogenen Phase vermischen könnte, ohne dass diese Vermischung eine Druckänderung hervorbrächte.

Gehen wir jetzt dazu über, den Verlauf von $w_{2\cdot 1}$ in den verschiedenen Punkten der Binodalcurve der Querfalte zu discutiren.

Denken wir uns wiederum erst, dass die Querfalte sich über die ganze Breite ausdehnt und die beiden Zweige der Binodalcurve getrennt sind. Fangen wir auf dem Flüssigkeitszweig bei einem der Componenten an, so ist $w_{2\cdot 1}$, d. i. die Wärme, welche beim Uebergang der Dampfphase in die Flüssigkeitsphase frei wird, sicherlich positiv. Auch am anderen Endpunkt, nahe dem zweiten Component, ist diese Grösse positiv — und es wird kaum zweifelhaft sein, dass für alle zwischengelegenen Punkte diese Grösse das nämliche Vorzeichen besitzt. Auf dem Dampfzweig, wo $w_{2\cdot 1}$ die Wärme bezeichnet, welche freikommt beim Uebergang der Flüssigkeitsphase in die Dampfphase, ist diese Grösse dagegen negativ, und dies kann auch für die zwischengelegenen Punkte strenge bewiesen werden. Schreiben wir:

$$w_{2\cdot 1} = (\varepsilon_{2\cdot 1})_v + \left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right) v_{2\cdot 1}\,,$$

oder

$$w_{2 \cdot 1} = -v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{1 \cdot 2}) + \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{x, T}\right] v_{2 \cdot 1},$$

dann sehen wir, dass, da auf dem Dampfzweig $v_{2 \cdot 1}$ negativ ist, $w_{2 \cdot 1}$ in diesem Falle aus der Summe von zwei negativen Gliedern besteht.

Ist die Temperatur so weit angestiegen, dass die Falte gerade an der anderen Seite endigt, wobei dann der Faltenpunkt im kritischen Punkt der zweiten Componente liegt, so sind die beiden Zweige der Binodalcurve zu einer Curve zusammengeflossen und es wird $w_{2 \cdot 1}$ im Faltenpunkt zu 0 erniedrigt sein. Doch bei noch weiterer Temperaturerhöhung, wenn wiederum (siehe Fig. 5, Moleculartheorie) der Faltenpunkt vom Punkte P verschieden ist, ist der Gang von $w_{2 \cdot 1}$ verwickelter. Selbstverständlich muss im Faltenpunkt $w_{2 \cdot 1} = 0$ sein, weil beim Uebergang zweier Phasen, welche in Zusammensetzung und Volum identisch sind, keine Wärmetönung stattfinden kann. Doch wird der Uebergang von positiv zu negativ nicht im Faltenpunkt stattfinden. Die genaue Stelle, wo der Uebergang geschieht, ist nicht anzugeben, doch ist dies für den bei dieser Untersuchung beabsichtigten Zweck auch nicht erforderlich. Wohl können wir zeigen, dass, wo der Faltenpunkt auch gelegen ist, entweder auf dem Zweig der kleinen Volumen, oder auf dem Zweig der grossen Volumen, dieser Zeichenwechsel von $w_{2 \cdot 1}$ immer in einem Punkt an der Seite der kleinen Volumen geschieht. Wir bemerkten schon, dass überall, wo $v_{2 \cdot 1}$ negativ ist, auch $w_{2 \cdot 1}$ negativ sein wird. Auf dem Dampfzweig ist dieses der Fall. Auch im Punkte P, wo $v_{2 \cdot 1} = 0$ ist, ist $w_{2 \cdot 1}$ noch negativ, weil dort $w_{2 \cdot 1} = (\varepsilon_{2 \cdot 1})_v = -v_2 (K_1 + K_2 - K_{1 \cdot 2})$ ist. Erst auf dem Flüssigkeitszweig, wo $v_{2 \cdot 1}$ positiv ist, und somit $w_{2 \cdot 1}$ aus der Summe einer positiven und einer negativen Grösse besteht, muss irgendwo ein Punkt bestehen, wo diese zwei Grössen gegen einander aufwiegen; und dieser Punkt kann entweder rechts oder links vom Faltenpunkt gelegen sein.

Das Vorzeichen von $w_{2 \cdot 1}$ in der Nähe des Faltenpunkts ist vom nachfolgenden verwickelten Ausdruck abhängig. Schreiben wir, was für sehr geringe Werthe von $v_2 - v_1$ und $x_2 - x_1$ erlaubt ist:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{x,\,T} - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right.$$

$$= \frac{1}{2}\left[(v_2 - v_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1^{\,2}} + 2(v_2 - v_1)(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1\, \partial x_1} + \right.$$

$$\left. + (x_2 - x_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial x_1^{\,2}}\right],$$

so finden wir:

$$w_{2\cdot 1} = \frac{1}{2}\left[(v_2 - v_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1^{\,2}} + 2(v_2 - v_1)(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1\, \partial x_1} + (x_2 - x_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_1}\right.$$

$$+ \left(p + \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)\frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^{\,2}}\right)_{p,\,T},$$

oder, beachtend, dass im Faltenpunkt $\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} = \left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_{p,\,T}$ ist:

$$w_{2\cdot 1} = \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)^2_{p,\,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial x}\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_{p,\,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right] +$$

$$+ \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)\left(\frac{d^2 v}{d\,x^2}\right)_{p,\,T}.$$

Der erste Theil, nl.

$$\frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)^2_{p,\,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x\, \partial x}\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_{p,\,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right],$$

eine Reduction von $v_{2\cdot 1}$, ist negativ. Das Zeichen des zweiten Theils ist vom Vorzeichen von $\left(\frac{d^2 v}{d\,x^2}\right)_{p,\,T}$ abhängig. Liegt der Faltenpunkt auf dem Zweig der grossen Volumen, so ist $\frac{d^2 v}{d\,x^2}$ negativ und ist also $w_{2\cdot 1}$ mit Gewissheit negativ. Ist der Faltenpunkt auf dem Zweig der kleinen Volumen gelegen, so ist $\frac{d^2 v}{d\,x^2}$ positiv — und es kann das Vorzeichen von $w_{2\cdot 1}$ ebenso gut positiv wie negativ sein.[1])

[1]) In einer Mittheilung in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam, Mai 1896: „Ueber die Kennzeichen etc.“ habe ich für das Verhältniss $\frac{w_{2\cdot 1}}{v_{2\cdot 1}}$ im Faltenpunkt den Ausdruck gegeben:

$$p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)^2_{p,\,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial x}\left(\frac{d\,v}{d\,x}\right)_{p,\,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{d\,x^2}\right)_{p,\,T}},$$

welches mit dem Obigen übereinstimmt. Damals sprach ich als Vermuthung aus, dass der Zähler immer negativ wäre — eine Vermuthung, welche ich seitdem bestätigt fand, und wovon der Beweis in diesem Paragraph gegeben ist.

In den beigefügten Figuren ist längs der Binodalcurve an der Aussenseite das Zeichen von $v_{2\cdot 1}$, und an der Innenseite

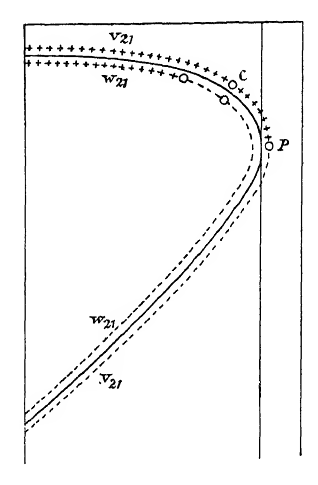


Fig. 7.

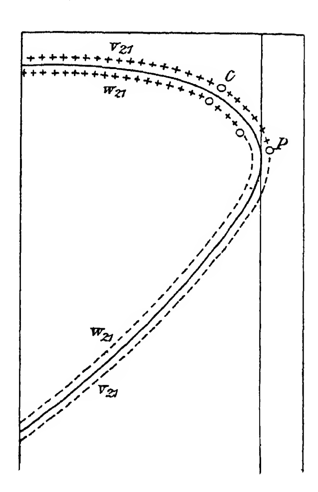


Fig. 8.

das Vorzeichen von $w_{2\cdot 1}$ angegeben. In Fig. 7 und 8 ist der Faltenpunkt C an der Seite der kleinen Volumen gedacht. Doch ist in Fig. 7 der Zeichenwechsel von $w_{2\cdot 1}$ links von C und in Fig. 8 rechts von C angenommen. In Fig. 9 ist der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen gezeichnet, und dies giebt nur zu einer einzigen Figur Veranlassung.

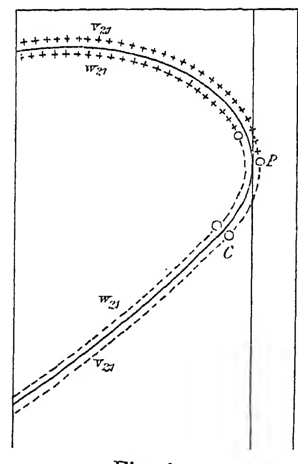


Fig. 9.

§ 8.

Retrograde Condensation.

In § 11 der Moleculartheorie ist für den Fall, dass eine moleculare Menge eines Gemenges in einen Volum gebracht wird, in welchem es nicht homogen bleibt, angegeben, welche Phasen entstehen werden, und welches das Verhältniss ist der Mengen der zwei Phasen. Die dort gegebene Regel kann auf

die Projection übergebracht werden — sodass, wenn sowohl die Binodalcurve wie die Generatricen der derivirten Oberfläche auf der v, x-Ebene gezeichnet sind, der Generatrix, welcher durch den Punkt v, x geht, durch ihre Endpunkte die Zusammensetzung und das Molecularvolum der Phasen angiebt; während die Länge der Stücke, in welche der Generatrix vertheilt wird, der relativen Anzahl der Molecüle, welche die Phasen enthalten, verkehrt proportional ist. Wir haben nl.:

$$v = (1 - y) v_1 + y v_2,$$

wenn y der Bruchtheil in Molecülen der zweiten Phase ist. Ebenso

$$x = (1 - y) x_1 + y x_2.$$

Hieraus finden wir:

$$\frac{v - v_1}{y} = \frac{v_2 - v}{1 - y} \quad \text{und} \quad \frac{x - x_1}{y} = \frac{x_2 - x}{1 - y}.$$

Nehmen wir das Stück an der Seite des Punktes 1, $= l_1$, und das andere Stück $= l_2$, so sind $v - v_1$ und $v_2 - v$ proportional l_1 und l_2. Ebenso $x - x_1$ und $x_2 - x$. Folglich hat man $l_1 (1 - x) = l_2 y$, oder

$$y = \frac{l_1}{l_1 + l_2} \quad \text{und} \quad 1 - y = \frac{l_2}{l_1 + l_2}.$$

So lange nun die beiden Zweige der Binodalcurve getrennt sind, wird eine Gerade $x =$ const., welche die aufeinanderfolgenden Generatricen schneidet, fortwährend den Werth von $\frac{l_2}{l_1 + l_2}$ vergrössern. Jedenfalls wird $1 - y$ mit einem Werth 0 anfangen und endigen mit einem Werth 1. Die neue Phase, welche sich zeigt, sobald der Dampfzweig erreicht ist, und welche als schwerere unten im Gefäss entsteht, wird beim Kleinerwerden des Volums fortwährend zunehmen — jedenfalls schliesslich das totale Volum einnehmen. Sie ändert sich jedesmal in Bezug auf ihre Eigenschaften. Beim ersten Erscheinen wird sie in Zusammensetzung am meisten vom ursprünglichen Gehalt verschieden sein. Doch sind diese Differenzen wenig auffallend.

Es kommt jedoch eine grosse Verschiedenheit in diesem Gang — wenn die zwei Zweige der Binodalcurve zusammengeflossen sind — bei denjenigen Gemischen, welche eine Zusammen-

setzung aufweisen, welche zwischen die des Berührungspunktes und die des Faltenpunktes eingelegen ist. Sei in Fig. 10 *ACPB* ein Theil der Binodalcurve, *C* der Faltenpunkt und *P* der Berührungspunkt. Wählen wir nun ein Gemisch mit grösserem Werth von x als der des Faltenpunktes, und mit kleinerem Werth als der des Berühungspunktes, und sei das Volum durch *H* bestimmt, so ist von der dichteren Phase, durch *G'* angegeben, eine Molecülzahl $\frac{HG}{GG'}$ vorhanden. Offenbar wird diese Zahl mit der Lage von *H* sich ändern. Aber während sie anfängt mit dem Werth 0, beim Hineintreten von *H* innerhalb der Binodalcurve, wird sie mit dem gleichen Werth endigen, wenn *H* diese Curve verlässt. Irgendwo dazwischen gab es also für diesen Bruchtheil einen Maximalwerth. Und obgleich somit mit der Verkleinerung des Volums anfänglich die Menge der dichteren Phase zunimmt, wie das gewöhnlich der Fall ist — wird in Abweichung bei weiter fortgesetzter Verkleinerung des Volums die dichtere Phase wiederum verschwinden.

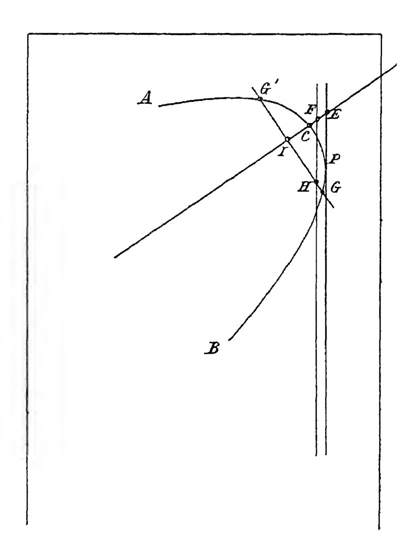


Fig. 10.

Kuenen hat diese Erscheinung zuerst erforscht, und bei seiner Untersuchung in Bezug auf die kritischen Erscheinungen bei Gemischen von Kohlensäure und Chloräthyl bestätigt gefunden, und hat daran den Namen „retrograde Condensation“ gegeben[1]; und später hat Verschaffelt[2]) bei Gemischen von H_2 und CO_2 den Verlauf der retrograden Condensation mit genügender Genauigkeit beobachten können, um denselben graphisch darzustellen.

---

[1]) Dissertation, Leiden 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **11**.
[2]) Versl. K. A. v. W. Amst. Dez. 1898.

Aus seiner Zeichnung geht hervor, dass die dichtere Phase relativ langsam anwächst, um sehr schnell wiederum zu verschwinden — und dieses Resultat ist völlig in Übereinstimmung mit dem, was wir in Bezug auf das Verhältnis $\frac{HG}{G'G}$ aus den Eigenschaften der Falte herleiten können. In der Nähe des Faltenpunktes kann die Binodalcurve als ein Theil eines Parabels betrachtet werden[1]). Sei durch den Faltenpunkt eine Gerade gezogen, welche wir als Axe des Parabels betrachten werden, und welche im Punkt E (Fig. 10) die Tangente in einer Entfernung a von C schneidet, während der Abstand $CF = b$ gesetzt werden wird. Die Nodengeraden stehen alsdann senkrecht auf der Axe. Bezeichnen wir CI durch y, so ist, wenn p der Parameter des Parabels ist, $GG' = 2\sqrt{2py}$ und $HI = (b + y)\operatorname{tg}\alpha$, wo α der Winkel zwischen Tangente und Axe ist[2]). Folglich ist:

$$\frac{GH}{GG'} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\sqrt{2p}}\left(\frac{b}{\sqrt{y}} + \sqrt{y}\right)\right].$$

Der Ausdruck $\sqrt{y} + \frac{b}{\sqrt{y}}$ hat ein Minimum für $y = b$, und beträgt alsdann $2\sqrt{b}$. Dann hat $\frac{GH}{GG'}$ den Maximalwerth

$$\frac{1}{2}\left(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\sqrt{\frac{b}{2p}}\right).$$

Setzen wir statt $2p$ den Werth $4a\operatorname{tg}^2\alpha$, welcher leicht durch Anwendung der Eigenschaften des Parabels gefunden werden kann, so nimmt dieser Maximalwerth des kondensirten Bruchtheils die Gestalt $\frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{b}{a}}\right)$ an.

Der Maximalwerth, welcher $= 0$ wird für die Zusammensetzung des Berührungspunktes $P(b = a)$, wächst zu $\frac{1}{2}$ für die Zusammensetzung des Faltenpunktes $C(b = 0)$, welche beiden

[1]) Vergl. Korteweg, Arch. Neerl. 24.

[2]) Es ist für diese Berechnung nicht nothwendig anzunehmen, dass die Nodengeraden senkrecht auf der Axe stehen. Es muss dann statt $\operatorname{tg}\alpha$ ein anderer Factor kommen. Die Resultate bleiben jedoch ungeändert.

Resultaten offenbar evident sind. Bezeichnet man das Verhältniss $\frac{HG}{GG'}$ durch f, so findet man:

$$\frac{df}{dy} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{4\sqrt{2p}} \frac{b-y}{y^{3/2}} = \frac{1}{8\sqrt{a}} \frac{b-y}{y^{3/2}},$$

und da $dy = dv/\cos\alpha$:

$$\frac{df}{dv} = \frac{1}{\cos\alpha} \frac{1}{8\sqrt{a}} \frac{b-y}{y^{3/2}}.$$

Mit abnehmendem Volum wird somit f grösser werden, so lange $y > b$ ist, und sodann bis 0 abnehmen im kleinen Intervall zwischen b und dem kleinsten Werth, welchen y annehmen kann. Der berechnete Gang, sei dieser auch nur eine Annäherung, stimmt also völlig mit der graphischen Darstellung von Verschaffelt überein, obgleich Verschaffelt nicht den Werth von y angiebt, sondern das vom condensirten Theil eingenommene Volum.

Erst Kuenen ist es gelungen, diese retrograde Condensation, und die Übereinstimmung der kritischen Erscheinungen mit den hier gegebenen theoretischen Betrachtungen, durch das Verhüten von Verzögerungserscheinungen und von Zuständen, wobei das Gleichgewicht, noch nicht eingetreten war, zu beobachten. Die Langsamkeit der Diffusion ist bei Gemischen die Ursache, dass fortwährend Gleichgewicht scheinbar eintritt, wo es thatsächlich nicht vorhanden ist. Ein längs elektromagnetischem Wege bewegter Rührkolben sorgte dafür, dass in jeder der Phasen wirklich Homogenität eintrat. Das Vernachlässigen dieser Vorsorge war bei früheren Beobachtungen die Ursache, dass zwischen den zwei kritischen Temperaturen nicht unterschieden werden konnte. Nach der Theorie soll der Meniscus, welcher die beiden Phasen trennt, nur verschwinden für dasjenige Gemisch, welches bei der Beobachtungstemperatur gerade die Zusammensetzung des Faltenpunktes besitzt, und das nur, wenn der Druck gerade der des Faltenpunktes ist. Bei früheren Beobachtungen verschwand der Meniscus anscheinend bei allen Temperaturen zwischen T_f und T_{tg}, sodass an eine „kritischen Region" gedacht werden konnte.

Kuenen hat auch versucht, die retrograde Condensation zu beobachten, wenn der Faltenpunkt an der Seite der grossen

Volumen liegt. In diesem Fall muss, wenn man für eine Mischung geeigneter Zusammensetzung das Volum verkleinert, bis es innerhalb der Binodalcurve kommt, eine neue Phase geringerer Densität auftreten, welche fast plötzlich ihr Maximumbetrag erreicht, um sodann langsam wiederum zu verschwinden. Dass der Umstand, dass der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen liegt, vorkommen kann, haben wir bereits früher bemerkt. Doch wenn keine anderen Fälle für jene Lage des Faltenpunkts gefunden werden als diejenigen, welche dort erörtert sind, so wird die Beobachtung dieser retrograden Condensation, von Kuenen „retrograde Condensation zweiter Art" genannt, immer äusserst schwer bleiben. In diesen Fällen liegen nl. T_r und T_{r_2} einander so nahe (für eines dieser Gemische fallen sie sogar zusammen), dass erst, wenn man die Temperatur vollkommen konstant zu erhalten weiss, die Beobachtung gelingen wird. Doch hat Kuenen es soweit gebracht, dass er die Erscheinung mit Gewissheit meint beobachtet zu haben.

§ 9.

Gestalt der p, x, T-Fläche koexistirender Phasen.

Gehen wir jetzt dazu über, aus der in § 6 hergeleiteten Differentialgleichung, nl.

$$v_{2\cdot1}\,dp = \frac{w_{2\cdot1}\,dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} dx_1,$$

Eigenschaften herzuleiten für die Gestalt der Oberfläche, welche als Grenzfläche für homogene Phasen betrachtet werden kann. Selbstverständlich wird es eine geschlossene Fläche sein. Punkte ausserhalb dieser Fläche stellen homogene Phasen dar. Punkte innerhalb dieser Fläche entsprechen Zuständen, welche — wenn nl. Verzögerungserscheinungen ausgeschlossen sind — nicht homogen realisirbar sind. Zieht man durch einen Punkt innerhalb der Oberfläche eine Gerade, parallel der x-Axe, so werden die Schnittpunkte dieser Gerade mit der Oberfläche die koexistirenden Phasen angeben, und die Abschnitte dieser Gerade wiederum in der bekannten Weise zum Betrag der in beiden Phasen

gegenwärtigen Molecülzahlen schliessen lassen. Die Zustände, durch Punkte unterhalb der Oberfläche bestimmt, könnte man „ungesättigter Dampf“ nennen — und die Zustände, durch Punkte oberhalb der Fläche bestimmt, „comprimirte Flüssigkeit“.

Die höchste Temperatur, für welche diese Fläche noch einen Punkt angiebt, ist diejenige, wobei die letzte Spur einer Falte von der ψ-Fläche verschwindet; und dass eine solche Temperatur bestehen muss, ist aus dem Vorhergehenden zu erwarten — wenigstens wenn wir von der möglichen Gegenwart einer Längsfalte absehen.

A. Durchschnitte für T constant.

Bei niedrigen Temperaturen wird ein Schnitt $T =$ constant aus zwei Curven bestehen, welche von $x = 0$ bis $x = 1$ continuirlich verlaufen, anfangend mit dem Punkt, welcher den Sättigungsdruck für den ersten Componenten angiebt, und endigend mit dem entsprechenden Punkt des zweiten Componenten, aber bei höheren Temperaturen nehmen dieselben nicht mehr die ganze Breite ein. Wir werden zuerst die Eigenschaften dieser Schnitte, für welche T constant ist, besprechen. Wir können sie die p, x-Curven nennen — und wenn wir speciell die Curve in's Auge fassen, welche zu dem Flüssigkeitszustand gehört, werden wir diese durch $p = f(x_1)$ angeben, und $p = f(x_2)$ für den Dampfzweig benutzen. Für diese Curven haben wir die Beziehung

$$v_{2 \cdot 1} \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{dx_1^2} \right)_{p,\,T}.$$

So lange wir die Existenz einer Längsfalte noch ausschliessen, ist in dieser Gleichung die Grösse $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{p,\,T}$ eine positive.

Wir werden einige der wichtigsten Folgerungen dieser Gleichung behandeln; doch ist die Anzahl specieller Fälle, in welchen diese Gleichung Anwendung findet, so gross, dass wir uns nur auf einige wenige werden beschränken müssen.

1. Wenn $x_2 = x_1$, so ist $\frac{dp}{dx_1} = 0$. Der Werth von p ist alsdann Maximum oder Minimum für beide Phasen. Da bei $x_1 = x_2$ der Werth von $\frac{dp}{dx}$ für die beiden Phasen natürlich gleich

ist, so berühren die zwei Curver $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ einander und besitzen eine horizontale Tangente. Wir werden also von den beiden Curven, welche schon in ihrem Anfangs- und Endpunkt zusammenfallen und jetzt überdies noch irgendwo dazwischen eine gemeinsame Tangente besitzen, erwarten können, dass sie überall wenig von einander abweichen werden. Für jenen Werth $x_1 = x_2$ läuft in der Projection auf der v, x-Ebene eine der Nodengeraden der v-Axe parallel, und die Nodenlinien, welche rechts und links von dieser gelegen sind, laufen fächerartig auseinander. Bei Gemischen, welche eine minimal-kritische Temperatur besitzen, sind dieselben einander am nächsten an der Seite der grossen Volume — und umgekehrt. Obgleich der allgemeine Beweis für diese letztere Eigenschaft weitläufig wäre, so kann für sehr niedrige Temperaturen der Beweis dafür gefunden werden aus dem Umstand, dass $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T}$ für beide Phasen gleich sein muss.

Aus

$$MRT \log \frac{x_1}{1-x_1} + \frac{MRT\frac{d\,b_{x_1}}{d\,x_1}}{v_1 - b_{x_1}} - \frac{\frac{d\,a_{x_1}}{d\,x_1}}{v_1} = MRT \log \frac{x_2}{1-x_2} + \\ + \frac{MRT\frac{d\,b_{x_2}}{d\,x_2}}{v_2 - b_{x_2}} - \frac{\frac{d\,a_{x_2}}{d\,x_2}}{v_2}$$

geht hervor:

$$MRT \log \frac{\frac{x_1}{1-x_1}}{\frac{x_2}{1-x_2}} = \frac{a_{x_1}}{v_1}\left(\frac{1}{a_{x_1}}\frac{d\,a_{x_1}}{d\,x_1} - \frac{1}{v_1}\frac{d\,b_{x_1}}{d\,x_1}\right) - \\ - \frac{a_{x_2}}{v_2}\left(\frac{1}{a_{x_2}}\frac{d\,a_{x_2}}{d\,x_2} - \frac{1}{v_2}\frac{d\,b_{x_2}}{d\,x_2}\right).$$

Ist v_2 so gross, dass $\frac{1}{v_2}$ vernachlässigt, und $v = b_{x_1}$ gesetzt werden kann, so wird diese Gleichung:

$$MRT \log \frac{\frac{x_1}{1-x_1}}{\frac{x_2}{1-x_2}} = \frac{d\,\frac{a_x}{b_x}}{d\,x}.$$

Kann $\frac{a}{b}$ ein Minimum annehmen, so ist für den Werth von x, welcher diese Grösse zu einem Minimum macht,

$\frac{d\frac{a}{b}}{dx} = 0$, und $x_1 = x_2$. Für kleinere Werthe von x ist $\frac{d\frac{a}{b}}{dx}$ negativ und also $x_1 < x_2$ und umgekehrt. Es bedarf kaum bemerkt zu werden, dass dieses fächerartige Auseinanderlaufen der Nodengeraden erklärt, dass in solchen Fällen beim Ueberdestilliren entweder das Destillat oder das Residuum sich zu einer bestimmten Zusammensetzung nähert. Im Falle des fächerartigen Auseinanderlaufens nach der Seite der grossen Volumen, wenn also erst $x_2 > x_1$ und nachher $x_2 < x_1$ ist, giebt es einen Maximumwerth des Drucks, und umgekehrt. Dieses wird bei der nachfolgenden Bemerkung deutlich.

2. Der Werth von $\frac{dp}{dx_1}$ ist positiv, wenn $v_{2\cdot1}$ und $x_2 - x_1$ das nämliche Vorzeichen haben, und umgekehrt. Da für eine Flüssigkeitsphase $v_{2\cdot1}$ stets positiv ist, so wird bei einer solchen Phase das Zeichen von $\frac{dp}{dx_1}$ nur durch das Zeichen von $x_2 - x_1$ bestimmt werden und daran gleich sein (Konowalow'sches Gesetz). Bei der koexistirenden Dampfphase sind die Zeichen von $v_{2\cdot1}$ und von $x_2 - x_1$ beide entgegengesetzt, sodass $\frac{dp}{dx_2}$ das nämliche Vorzeichen wie $\frac{dp}{dx_1}$ besitzt.

3. Bei Temperaturen, wobei der Faltenpunkt sich auf der ψ-Fläche zeigt, sind die zwei Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ zu einer einzigen Curve zusammengeflossen. Im kritischen Berührungspunkt ist dann, weil $v_{2\cdot1} = 0$ ist, die Grösse $\frac{dp}{dx_1} = \infty$, oder $\frac{dx_1}{dp} = 0$. Zu diesem letzteren Werth schliesst man auch schon aus dem Umstand, dass in diesem Punkt der Binodalcurve die Grösse x sich nicht ändert, obgleich wohl der Druck längs einem Element variirt. Ist der Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen gelegen (retrograde Condensation I), wie in Fig. 7 und 8, dann giebt die nachfolgende Fig. 11 die Gestalt der p, x-Curve. In diesem Falle ist somit der Faltenpunktsdruck ein Maximum.

Ist dagegen der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen gelegen, so giebt Fig. 12 die Gestalt der p, x-Curve. Bei retrograder Condensation II ist also der Faltenpunktsdruck ein Minimum.

Spaltet die Falte sich, so wird für die Temperatur, bei welcher dieses stattfindet, Fig. 13 die Gestalt der p, x-Curve angeben. In dieser Figur ist in B auch der Thatsache Rechnung getragen, dass alsdann auch für einen

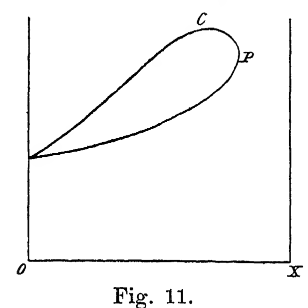


Fig. 11.

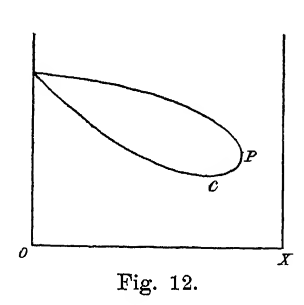


Fig. 12.

gewissen Werth von x die Gleichheit von x_1 und x_2 vorkommen kann. In A haben die beiden Zweige $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ einen gemeinsamen Punkt und schneiden sich alsdann unter einem gewissen Winkel. Bei einiger Erhöhung der Temperatur weichen die Curven rechts und links von A auseinander, und giebt es also links von A einen Minimaldruck und folglich retrograde Condensation II, und rechts von A einen Maximaldruck und folglich retrograde Condensation I.

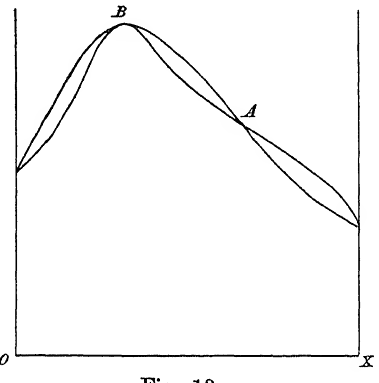


Fig. 13.

Bei weiterer Erhöhung, wobei auch B sich, aber langsam, nach links bewegt, wird der Punkt B, wenn er noch nicht verschwunden ist, durch den Faltenpunkt überholt werden können, und werden wir ein Gemenge haben, welches sich bezüglich der kritischen Umstände wie ein einheitlicher Stoff verhält. Bei noch weiterer Erhöhung der Temperatur wird es wiederum retrograde Condensation I geben.

Im Falle, welcher durch Fig. 13 dargestellt wird [N_2O und C_2H_6 und andere Gemische von Kuenen; ClH und C_2H_6 von Quint], giebt es eigentlich zwei Werthe von x, für welche

die zwei kritischen Temperaturen zusammenfallen, nl. wenn $x = x_b$ und $x = x_a$ ist. Dennoch giebt es noch einigen Unterschied in den kritischen Umständen eines Gemisches, durch A dargestellt, und denen eines Gemisches, welches durch B würde dargestellt werden, wenn die p, x-Curve sich bis zum Punkt des Maximaldrucks zurückgezogen hätte.

Beide Gemenge besitzen die Eigenschaft, dass sie, wenn man die Temperatur etwas erniedrigt, nicht mehr homogen bleiben, und dass die Phasen, in welchen sie auseinanderfallen, unendlich wenig in Eigenschaften verschieden sind. Aber die Verschiedenheit, welche in der Zusammensetzung auftritt, obgleich in beiden Fällen unendlich gering, ist in B sogar unendlich klein in Bezug auf den Densitätsunterschied, während in A der unendlich geringe Unterschied von der nämlichen Ordnung ist wie der in den Volumen. Werden nun auch die zwei Componenten ($x = 0$ und $x = 1$) mitgerechnet, so fallen für 4 Werthe von x die Grössen T_f und T_{tg} zusammen. Es giebt alsdann alle Veranlassung zu der Erwartung, dass für alle übrigen Gemische der Unterschied $T_{tg} - T_f$ nur gering sein wird, sodass also eine derartige Körperwahl, nl. diejenige, wobei ein Minimalwerth von $\frac{a_x}{b_x}$ auftritt, verhütet werden muss, wenn man retrograde Condensation deutlich beobachten will.

In Bezug auf Fig. 11 will ich noch einige Bemerkungen machen. Diese Figur zeigt u. A. auch, was stattfinden wird, wenn man ein Gas oberhalb seiner kritischen Temperatur in eine Flüssigkeit presst. Kundt[1]), welcher Wasserstoff in Aether presste, meinte als selbstredend annehmen zu können, dass nicht allein bei genügendem Druck der Raum homogen angefüllt, doch dass dieses durch das Verschwinden des Meniscus vorangegangen werden würde. Ueberwiegt man an der Hand von Fig. 11, was geschieht, wenn man eine bestimmte Flüssigkeitsmenge mit einer bestimmten Gasmenge in einen nämlichen Raum bringt — und somit einen bestimmten x-Werth gewählt hat, so ersieht man, dass für $x < x_c$ bei genügendem Druck zwar Homogenität erzielt werden kann, dass für $x > x_c$ die Erscheinungen der retrograden Condensation beobachtet

[1]) Wied. Ann. 12.

werden können, doch dass nur für $x = x_c$ der Meniscus wird verschwinden können. Verschaffelt[1]), welcher Wasserstoff in Kohlensäure presste, ist dann auch auf diesen Umstand bedacht gewesen. Bei Kundt's Versuchsmethode hätte nur durch den allergrössten Zufall der Meniscus verschwinden können.

4. Die Werthe von $\frac{dp}{dx_1}$ oder $\frac{dp}{dx_2}$ sind für $x_1 = x_2 = 0$ oder für $x_1 = x_2 = 1$ nicht $= 0$.

Zur Berechnung dieser Grenzwerthe muss man

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}$$

kennen. Das erste Glied dieses verwickelten Ausdrucks ist $= \frac{MRT}{x(1-x)}$ und wird für $x = 0$ und $x = 1$ unendlich gross werden. Im Produkt von $x_2 - x_1$ und $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}$ braucht man also nur jenes Glied beizubehalten, sodass für die Grenzrichtung der p, x-Curve gefunden wird:

$$v_{2 \cdot 1} \frac{dp}{dx_1} = \frac{MRT(x_2 - x_1)}{x_1(1 - x_1)}.$$

Ist die zweite Phase eine Gasphase unter geringem Druck, so wird

$$v_{1 \cdot 2} \frac{dp}{dx_2} = \frac{MRT(x_1 - x_2)}{x_2(1 - x_2)}$$

nicht nur an den Seiten, sondern über die ganze Breite eine genügende Annäherung geben; und dann wird $v_{1 \cdot 2}$ auch annäherungsweise $= -\frac{MRT}{p}$ gesetzt werden können, sodass alsdann für die zweite Phase erhalten wird:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1 - x_2)},$$

und für die erste, aber nur an den Seiten:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1 - x_1)}. \quad ^{2)}$$

---

[1]) Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1898.

[2]) Vergl. u. A. Hartman, Messungen über die Querfalte auf der ψ-Fläche, etc. Habilitationsschrift, Leiden 1899.

Von Cunaeus[1]) ist die erstere dieser Gleichungen benutzt zur Berechnung von x_1, um die so berechneten Werthe zur Controlirung der experimentell bestimmten Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ zu benutzen.

Die thatsächliche Anfangsrichtung einer Curve $p = f(x_1)$ oder $p = f(x_2)$ wird durch diese Gleichungen eigentlich nicht bestimmt; nur finden wir diese Anfangsrichtung mit dem Grenzwerth der Verhältnisse $\frac{x_2}{x_1}$ in Relation gesetzt.

B. Durchschnitte für x constant.

Wenn wir für alle Werthe von T die p, x-Curven kennen, so ist die ganze p, x, T-Fläche bekannt. Die Eigenschaften anderer Durchschnitte, wie auch gewählt, sind somit eigentlich keine neuen, doch müssen aus dem, was in Bezug der p, x-Curven bekannt ist, herzuleiten sein, wenn wir überdies als bekannt voraussetzen, in welcher Weise dieselben mit der Temperatur fortrücken und sich umbilden. Wir werden jedoch direct aus der Differentialgleichung den Verlauf der Schnitte x = constant herleiten. Nennen wir diese Curven die p, T-Curven. Für dieselben gilt:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_x = \frac{w_{2 \cdot 1}}{v_{2 \cdot 1}}.$$

Für alle Temperaturen, für welche die Falte noch die ganze Breite der ψ-Fläche einnimmt, somit für alle Temperaturen, wobei für keine einzige Zusammensetzung kritische Umstände gegenwärtig sind oder gewesen sind, haben $v_{2 \cdot 1}$ und $w_{2 \cdot 1}$ gleiche Vorzeichen. Beide sind positiv auf dem Flüssigkeitszweig der Binodalcurve, und beide sind negativ auf dem Dampfzweig — und die Grösse $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ ist also positiv. Für solche Temperaturen steigt somit p fortwährend mit T, und dieses für beide Zweige. Bei niedrigen Temperaturen muss eine derartige p, T-Curve sogar in groben Zügen einen ähnlichen Verlauf besitzen wie eine p, T-Curve für die koexistirenden Phasen eines einheitlichen Stoffes. Bezeichnet man das Volum

---

[1]) Cunaeus, Dissertation, Amsterdam 1899.

der Dampfphase mit v_2 und das der Flüssigkeitsphase mit v_1, und vernachlässigt man v_1 neben v_2, so findet man:

$$MRT\left(\frac{T}{p_1}\frac{dp_1}{dT}-1\right)=\frac{2\,a_{x_1x_2}-a_{x_1}\left[1+(x_2-x_1)\frac{1}{v_1}\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T}\right]}{v_1},$$

wo

$$a_{x_1x}=a_1(1-x_1)(1-x_2)+a_2\,x_1\,x_2+a_{1\cdot 2}\,x_1(1-x_2)+$$
$$+\,a_{1\cdot 2}\,x_2(1-x_1)$$

ist — während man im Falle eines einheitlichen Stoffes für das zweite Glied finden würde $\frac{a_{x_1}}{v_1}$. Ebenso findet man dann:

$$MRT\left(\frac{T}{p_2}\frac{dp_2}{dT}-1\right)=\frac{a_{x_1}}{v_1}.\ ^{1)}$$

Und für die Abhängigkeit von $\frac{p_1+p_2}{2}$ von T findet man einen Verlauf, welcher bei niedriger Temperatur sich dem Verlauf einer gewöhnlichen p, T-Curve noch näher anschliesst.

Bei höheren Temperaturen, bei solchen, wobei die Falte sich auf der ψ-Fläche zeigt, kommt jedoch im Verlauf der p, T Curven eine grosse Aenderung. Für einen Punkt des unteren Zweiges (siehe Fig. 7, 8 und 9) bleiben $w_{1\cdot 2}$ und $v_{2\cdot 1}$ zwar das nämliche negative Vorzeichen beibehalten — und auf diesem Zweig wird also p wohl immer mit T zunehmen — doch wenn die Temperatur bis nahe T_{tg} gekommen ist, wird $v_{2\cdot 1}$ nur wenig von 0 verschieden und also $\frac{dp}{dT}$ sehr gross sein, um bei $T=T_{tg}$ unendlich gross zu werden. Auf dem oberen Zweig besitzen $w_{2\cdot 1}$ und $v_{2\cdot 1}$ nicht immer das nämliche Zeichen, und dort kann also $\frac{dp}{dT}$ negativ ausfallen. Ist für das gewählte Gemisch die Temperatur derart, dass $w_{2\cdot 1}=0$ ist, so hat man für den Werth von p ein Maximum erhalten. Für höhere Temperaturen nimmt p dann wiederum ab, und die beiden Zweige gehen folglich bei $T=T_{tg}$ continuirlich in einander über.

---

[1]) Ist a eine Temperaturfunction, so müssen die zweiten Glieder dieser Gleichungen, in Uebereinstimmung mit einer früher gemachten Bemerkung, mit $1-T\frac{f'(T)}{f(T)}$ multiplicirt werden.

Der Faltenpunkt ist, wenn man eine einzige p, T-Curve betrachtet, kein besonderer Punkt. Bei retrograder Condensation der ersten Art liegt er auf dem oberen Zweig. Hat man den Fall von Fig. 7, so ist er zwischen dem Maximalpunkt und dem Punkt mit der verticalen Tangente gelegen. Im Falle von Fig. 8 liegt er noch auf dem ansteigenden Theil des oberen Zweiges. Bei retrograder Condensation zweiter Art ist er auf dem unteren Zweig gelegen. Die beiden erstgenannten Fälle sind von Kuenen bei den Gemengen von CO_2 und CH_3Cl begegnet, wobei auch der Uebergangsfall, dass Faltenpunkt und Maximalpunkt zusammenfallen, sich vorfindet. Der dritte Fall ist, aber nicht mit der nämlichen experimentellen Gewissheit, bei Gemischen von N_2O und C_2H_6, ClH und C_2H_6, etc. zwischen den oben angegebenen Werthen von x gefunden. In diesem dritten Fall liegen die drei Punkte, nl. der des Maximaldrucks, der der Maximaltemperatur, und der Faltenpunkt einander sehr nahe.

C. Durchschnitte für p constant.

Für diese Curven hat die Differentialgleichung die folgende Gestalt:

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dx_1} = -\frac{(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\right)_{p,T}}{w_{2 \cdot 1}}.$$

$\frac{dT}{dx_1}$ ist also $= 0$ in den zwei nachfolgenden Fällen. 1. wenn $x_2 = x_1$ ist; 2. in einem Faltenpunkt, wenn $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\right)_{p,T} = 0$ ist — und $\frac{dT}{dx_1}$ ist $= \infty$, wenn $w_{2 \cdot 1} = 0$ ist. Ist für $x_2 = x_1$ der Druck ein Maximum, so ist T ein Minimum, und umgekehrt.

Da auch für ein Gemenge in flüssigem Zustande der Siedepunkt gleich der Temperatur ist, wobei der Druck, welchen wir mit p_1 bezeichnet haben, dem äusseren Druck gleich ist, so giebt der T, x-Schnitt der betrachteten Oberfläche auch die Relation an zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung. Wenigstens für den Flüssigkeitszweig dieses Durchschnitts; der andere Zweig giebt die Relation zwischen T und die Zusammensetzung des Destillats.

Für sehr geringe Werthe von x_1 ist

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,\,T} = \frac{MRT}{x_1(1-x_1)},$$

und giebt

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dx_1} = -\frac{MRT}{x_1(1-x_1)}\,\frac{x_2-x_1}{w_{2\cdot 1}},$$

die Formel für die Siedepunktsänderung. In dieser Gleichung ist $w_{2\cdot 1}$ die moleculare latente Wärme des ersten Componenten, und es muss dann auch MR für eine moleculare Menge in Calorien ausgedrückt werden, welcher Werth ungefähr $= 2$. gesetzt werden kann. Setzt man die specifische latente Wärme $= r_1$, so wird letztere Gleichung:

$$\frac{dT}{dx_1} = -\frac{2\,T^2}{M_1 r_1}\left(\frac{x_2}{x_1} - 1\right).$$

Da die Grösse $\frac{x_2}{x_1}$ durch den Versuch geliefert wird, und die Kenntniss des Moleculargewichts der zweiten Componente nicht erfordert, so wird die Beobachtung der Siedepunktsänderung uns in den Stand setzen, das Moleculargewicht der zweiten Componente zu bestimmen. Eine ähnliche Bemerkung hätten wir auch bei der Besprechung des Grenzwerthes von $\frac{dp}{dx_1}$ machen können, und die Bestimmung des Moleculargewichts in flüssigem Zustande beschränkt sich also nicht auf die Fälle, in welchen der zweiten Componente nicht in der Dampfphase gegenwärtig ist. Nur muss dann die Grösse $\frac{x_2}{x_1}$ bestimmt werden, um den Werth des Factors $\frac{x_2}{x_1} - 1$ in der Gleichung zu liefern, welcher Werth bei nicht-flüchtigen zweiten Componenten $= -1$ ist $(x_2 = 0)$.

Wäre das in dieser Weise bestimmte Moleculargewicht nicht in Uebereinstimmung mit dem, was aus dem Gaszustande des zweiten Componenten gefunden wird, so wäre dieses ein Zeichen, dass unsere Theorie nicht auf dergleichen Gemische anwendbar ist, und dass für $x_2 = x_1$ nicht das nämliche Moleculargewicht zu nehmen wäre. Aber es ist nicht wahrscheinlich, dass das Moleculargewicht, selbst von associirenden Körpern, im Gaszustande und in äusserst verdünnter Lösung jemals verschieden sein werden, sodass die gegebenen

Grenzwerthe von $\frac{dp}{dx_1}$ und $\frac{dT}{dx_1}$ wohl immer werden bestätigt gefunden werden, falls man für das Moleculargewicht des zweiten Componenten dasjenige nimmt, was aus dem Gaszustande dafür gefunden wird. Doch liegt die vollständige Discutirung dieser Grenzwerthe in allen möglichen Fällen, sowohl für associirende erste und zweite Componenten, wie für Körper, welche elektrolytische Dissociation zeigen, oder welche chemische Wirkung erleiden, ausserhalb des Rahmens dieser Untersuchungen.

D. Spezielle Curven auf der p, x, T-Fläche.

Aus der Differentialgleichung

$$v_{2\cdot 1}\, dp = \frac{w_{2\cdot 1}\, dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1$$

geht hervor, dass für alle Punkte, für welche $v_{2\cdot 1} = 0$ ist, die Tangentialebene senkrecht auf der T, x-Ebene steht. Ebenso steht die Tangentialebene senkrecht auf die p, x-Ebene, überall wo $w_{2\cdot 1} = 0$ ist, und senkrecht auf der p, T-Ebene, wo $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = 0$ ist. Die erstgenannte Punktreihe ist der Ort der kritischen Berührungspunkte, die zweite der Ort der Punkte von maximalem Druck, und die dritte der Ort der Faltenpunkte. Die erste Punktreihe bildet den Uebergang vom unteren zum oberen Blatt; die zweite liegt ganz auf dem oberen Blatt; und die dritte kann sowohl auf dem oberen wie auf dem unteren Blatt liegen. Bei retrograder Cendensation erster Art liegt dieser dritte Ort ganz auf dem oberen Blatte, und hat derselbe, ausser Anfangspunkt und Endpunkt, keine Punkte mit der ersten Reihe gemeinsam. Hätte man für alle Zusammensetzungen retrograde Condensation der zweiten Art, so liegt dieser Ort ganz auf dem unteren Blatte, und hat er gleichfalls keine Punkte mit der ersten Reihe gemeinsam. In den Fällen, wo retrograde Condensation zweiter Art mit derjenigen erster Art abwechselt, und der Ort also vom oberen nach dem unteren Blatt gehen muss oder umgekehrt, schneiden die zwei genannten Orte sich, und müssen ihre Projectionen auf der T, x- und der p, T-Ebene sich berühren. In diesen Fällen ist also

$T_f = T_{tg}$. Alle die drei genannten Orte fangen an und endigen in den kritischen Punkten der Componenten.

Auch für die Punkte, für welche $x_2 = x_1$ ist, steht die Tangentialebene senkrecht auf der p, T-Ebene. In diesem Ort berühren sich die beiden Blätter in einer Curve, welche bei niedriger Temperatur bei demjenigen Werth von x anfängt, welcher $\frac{a_x}{b_x}$ zu einem Minimum oder Maximum macht, und sich langsam nach einer der Seiten der Oberfläche bewegt. Der Punkt, wo dieser Ort die Curve der Faltenpunkte oder der kritischen Berührungspunkte begegnet, ist der Punkt, welcher das Gemisch angiebt, für welche die kritischen Umstände völlig denjenigen eines einheitlichen Stoffes gleich sind. In der Projection auf der p, T-Ebene wird diese Begegnung zugleich eine „Berührung“ sein, sodass die ganze scheinbare Contour auf der p, T-Ebene, welche durch zwei Curven gebildet wird, nl. die Curve für welche $x_1 = x_2$ ist, und die Curve der Faltenpunkte, einen continuirlichen Verlauf darbietet.

Eigenschaften, welche die Projection irgend einer dieser Orte besitzt, gehen wiederum aus der Differentialgleichung hervor. So findet man für die scheinbare Contour auf der p, T-Ebene den Werth von $\frac{dp}{dT}$ gleich $\frac{w_{2\cdot 1}}{T v_{2\cdot 1}}$, weil für die Punkte, von welchen diese scheinbare Contour die Projection ist, entweder $x_2 = x_1$, oder $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p, T} = 0$ ist. Bestimmt man den Werth von $\frac{w_{2\cdot 1}}{v_{2\cdot 1}}$, dabei beachtend, dass $x_2 = x_1$ ist, so findet man den Werth von $\frac{dp}{dT}$ für die eine Curve dieser scheinbaren Contour; beachtet man überdies, dass für die Faltenpunkte noch $v_2 = v_1$ ist, so findet man $\frac{dp}{dT}$ für die zweite Curve. Da im Begegnungspunkt der ersten Curve mit der zweiten auch für diese erstere $v_2 = v_1$ ist, so muss in diesem Punkte $\frac{dp}{dT}$ für beide Curven gleiche Werthe besitzen.

Um den Werth von $T\frac{dp}{dT}$ zu finden, wenn $x_2 = x_1$ ist, schreiben wir (vergl. den Werth von $w_{2\cdot 1}$, S. 110):

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right)_T + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right)_T}{v_2 - v_1},$$

oder

$$T\frac{dp}{dT} = p + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1}.$$

Beim Begegnungspunkt der beiden Curven, wenn $v_2 = v_1$ ist, wird dieses:

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

woraus folgt, dass im Endpunkt dieser Curven $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, eine Eigenschaft, welche für den kritischen Punkt eines einheitlichen Stoffes bekannt ist.

Um den Werth von $T\frac{dp}{dT}$ für die Faltenpunktsreihe zu finden, muss in

$$T\frac{dp}{dT} = p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + \frac{(\varepsilon_{2\cdot 1})_v}{v_{2\cdot 1}}$$

für $\frac{(\varepsilon_{2\cdot 1})_v}{v_{2\cdot 1}}$ der Werth substituirt werden, welcher dieser Ausdruck annimmt für $x_2 = x_1$ und $v_2 = v_1$ (siehe S. 103 und 109).

Da für

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (v_2 - v_1)\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1} - (x_2 - x_1)\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}$$

alsdann gesetzt werden kann:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = \frac{1}{2}\left[(v_2 - v_1)^2\frac{\partial^2 \zeta}{\partial v^2} + 2(v_2 - v_1)(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial x} + \right.$$
$$\left. + (x_2 - x_1)^2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right],$$

und

$$v_{2\cdot 1} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} = \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{d^2 v}{dx_1^2}\right)_{p,T},$$

so wird:

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{p,T} + \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{p,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial x}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{p,T}}.$$

Damit nun in jenem speziellen Punkte, wo die Faltenpunktscurve die Curve der Maximaldrucke ($x_2 = x_1$) be-

gegnet, die Gleichheit von $\frac{dp}{dT}$ existirt, soll der Bruch im zweiten Gliede obiger Gleichung $= 0$ sein. Dieses ist die Folge, nicht vom Nullwerden des Zählers, welcher, wie aus dem früher Erörterten hervorgeht, im Gegentheil immer negativ sein muss, aber vom Unendlichwerden des Nenners. Aus der Gleichung auf S. 119, nl.

$$-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^3 \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\,\frac{\partial f}{\partial v} - f\,\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}$$

geht nl. hervor, dass für einen Faltenpunkt, wo somit $f = 0$ ist,

$$-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^2 \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial f}{\partial v}.$$

Der Werth von $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ hat also in einem Faltenpunkte das entgegengesetzte Vorzeichen von $\frac{\partial f}{\partial v}$. Liegt der Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen, so ist selbstverständlich $\frac{\partial f}{\partial v}$ negativ und $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ positiv; und ist der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen gelegen, so ist $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ für den Faltenpunkt negativ. Daraus schliessen wir, dass die Curve gleichen Druckes im Faltenpunkt die Binodalcurve umhüllt. Liegt nun der Faltenpunkt weder an der Seite der grossen, noch an der Seite der kleinen Volumen, so ist $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = \infty$. Daraus folgt jedoch noch nicht, dass der betrachtete Bruch $= 0$ ist, denn im Zähler steht $\left(\frac{d v}{d x}\right)_p$, welches alsdann ebenfalls $= \infty$ ist. Schreiben wir jedoch:

$$\frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{d v}{d x}\right)_p^2 + 2\,\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\,\partial x}\left(\frac{d v}{d x}\right)_p + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_p} =$$

$$= \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} + 2\,\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\,\partial x}\left(\frac{d x}{d v}\right)_p + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\left(\frac{d x}{d v}\right)_p^2}{-\left(\frac{d^2 x}{d v^2}\right)_p} \cdot \left(\frac{d x}{d v}\right)_p,$$

so folgt aus dem Nullwerden von $\left(\frac{d x}{d v}\right)_p$ und dem Nullverschieden-

sein von $\left(\frac{d^2 x}{d v^2}\right)_p$, dass der Werth des Bruches im betrachteten Fall thatsächlich $= 0$ ist.

Da im Punkt, in welchem die Falte sich spaltet, bei minimaler kritischer Temperatur $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = 0$ ist (S. 119), so ist $\frac{dp}{dT}$ alsdann $= \infty$.

Aus dem Ausdruck

$$T\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p^2 + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\,\partial x}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}}$$

geht hervor — beachtend, dass der Zähler negativ ist — dass die Faltenpunktscurve bei redrograder Condensation zweiter Art steiler ansteigt als die Druckcurve für constantes Volum, und umgekehrt bei retrograder Condensation erster Art.

§ 10.

Expliciter Ausdruck für p, als Function von x und T für den Fall, dass eine der Phasen eine verdünnte Gasphase ist.

In einer in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1891 erschienenen Abhandlung, und von welcher auch eine Uebersetzung in der Zeitschr. f. phys. Chem. 8 aufgenommen ist, habe ich für den Fall, dass eine der Phasen eine verdünnte Gasphase ist, einen Ausdruck für p gegeben, welcher als eine explicite Formel für diese Grösse in ihrer Abhängigkeit von T und von der Zusammensetzung x_1 der Flüssigkeitsphase betrachtet werden kann. Der Werth von p hat dann die nachfolgende Gestalt:

$$p = MRT(1 - x_1)\,e^{\frac{\mu_{x_1} - x_1\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT} - 1} +$$

$$+ MRTx_1\,e^{\frac{\mu_{x_1} + (1 - x_1)\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT} - 1}.$$

Für $x_1 = 0$ geht p über in p_1 und μ_{x_1} in μ_1; für $x_1 = 1$ werden diese Grössen resp. p_2 und μ_2. Es ist somit:

$$p_1 = MRTe^{\frac{\mu_1}{MRT} - 1}; \qquad p_2 = MRTe^{\frac{\mu_2}{MRT} - 1},$$

und folglich auch

$$p = p_1 (1 - x) e^{\frac{\mu_{x_1} - \mu_1 - x_1 \left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT}} + p_2 x_1 e^{\frac{\mu_{x_1} - \mu_2 + (1 - x_1)\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT}}.$$

In dieser Formel bezeichnen somit p_1 und p_2 die Sättigungstensionen für die beiden Componenten bei der Temperatur T. Die Grösse μ_x ist $= pv - \int p\,dv$, oder $=$

$$= pv - MRT \log (v - b_x) - \frac{a_x}{v},$$

d. h. gleich der Grösse, welche bei einem einheitlichen Stoffe das thermodynamische Potential dieses Stoffes ist. Bei einem Gemenge verliert dieselbe jedoch die Bedeutung eines Potentials.

Seitdem ist in verschiedener Weise auf experimentellem Wege der Verlauf des Werthes von p für verschiedene Gemische bestimmt, sodass es Anlass giebt, die gegebene Formel an den Ergebnissen des Experimentes zu prüfen.

Je nach dem Verlauf der Function μ_x können diese Druckcurven sehr verschieden sein. Als Beispiel weise ich auf zwei Formen dieser Curven hin, welche in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899 mitgetheilt sind: 1. von Hartman bei Gemengen von CH_3Cl und CO_2 und 2. von Cunaeus bei Gemischen von Aceton und Aether. Die von Hartman gezeichnete Curve ist merkwürdig wegen des einfachen Verlaufes von $p = f(x_1)$, welche Curve fast eine Gerade ist, und diejenige von Cunaeus wegen des Umstandes, dass in einer Curve $p = f(x_2)$ ein ausgeprägter Inflexionspunkt auftritt. Wir werden bei der Untersuchung, inwiefern diese Curven der gegebenen Formel sich anpassen, die Gelegenheit haben zu

bemerken, dass diese zwei Formen in gewisser Hinsicht als zwei Grenzfälle betrachtet werden können.

Zur Vereinfachung der Schreibweise der gegebenen Formel werde ich in der Folge statt $\frac{\mu_x}{MRT}$ einfach μ_x schreiben. Ebenso werde ich $\frac{\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{p,T}}{MRT}$ mit μ_x' bezeichnen, und ein ähnlicher Ausdruck für den zweiten Differentialquotienten mit μ''_x. Die Werthe dieser Grössen für $x = 0$ und $x = 1$ werden dann resp. sein:

$$\mu_0,\ \mu_0',\ \mu_0'' \text{ und } \mu_1,\ \mu_1',\ \mu_1''.$$

Alsdann kann p dargestellt werden durch die Formel:

$$p = MRT(1-x_1)e^{\mu_{x_1} - x_1\mu'_{x_1} - 1} + MRT\,x_1\,e^{\mu_{x_1} + (1+x_1)\mu'_{x_1} - 1}, \quad (1)$$

oder

$$p = p_1\,(1-x_1)\,e^{\mu_{x_1} - \mu_0 - x_1\mu'_{x_1}} + p_2\,x_1\,e^{\mu_{x_1} - \mu_1 + (1-x_1)\mu'_{x_1}}. \quad (1a)$$

Der Ausdruck von p als Function von x_2 ist im allgemeinen nicht explicit zu geben. Aber man hat bei gleichem Werth von p folgende Beziehung zwischen x_1 und x_2, welche aus der Gleichheit von $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{v,\,T}$ für beide Phasen hervorgeht, nl.

$$\frac{x_1}{1-x_1}e^{\mu'_{x_1}} = \frac{x_2}{1-x_2}. \quad (2)$$

Beachten wir nun, dass bei sehr niedrigen Temperaturen der Werth von μ'_x annäherungsweise $= -\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx}$ ist, so sind ein paar Grenzfälle bezüglich des Verlaufs der Grösse $\frac{a_x}{b_x}$ anzugeben, und die Formen, welche die Druckcurven in diesen Grenzfällen annehmen werden, werden dann gleichfalls als Grenzformen betrachtet werden dürfen. Dass μ_x' annäherungsweise an $-\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx}$ gleich gesetzt werden darf, habe ich schon in meiner Moleculartheorie angenommen — und die Folgerungen, welche aus diesem Gleichsetzen daselbst hergeleitet sind, sind seitdem durch die Eigenschaften der Faltenpunkts-

curven für Gemenge, welche eine minimale kritische Temperatur zeigen, in dem Maasse bestätigt worden, dass ich ruhig weitere Folgerungen aus dieser approximativen Gleichsetzung meine herleiten zu dürfen. Erst werde ich jedoch aus den gegebenen Werthen für p andere Gleichungen ableiten, welche von dieser Gleichsetzung unabhängig sind. Schreiben wir:

$$p = MRTe^{\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} - 1} \left[1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}\right],$$

so folgt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} &= -x_1 \mu''_{x_1} + \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} = \\ &= \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1)[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Dieser letztere Werth coincidirt vollkommen mit dem, welchen man findet, wenn von der strenge richtigen Gleichung

$$v_{2\cdot 1} \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}$$

ausgegangen wird, falls die Werthe von v_1 und $\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T}$ gegenüber v_2, das Volum einer molecularen Menge in der Dampfphase, vernachlässigt werden, sodass $v_{2\cdot 1} = v_2$, und $v_2 = \frac{MRT}{p}$ gesetzt wird. Für ζ kann man nl. setzen $\psi + pv$; dann findet man:

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T} = MRT \log \frac{x_1}{1 - x_1} + \left(\frac{d\mu}{dx_1}\right)_{p,T}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = \frac{MRT}{x_1(1 - x_1)} + \left(\frac{d^2\mu}{dx_1^2}\right)_{p,T}.$$

Nach Elimination von x_2 mittels (2) findet man:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1 - x_1)}[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}] = \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1)[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}.$$

Die bekannten Folgerungen aus dieser Gleichung sind:

1. $\frac{dp}{dx_1} = 0$, wenn $e^{\mu'_{x_1}} = 1$, d. h. $\mu'_{x_1} = 0$, oder $x_2 = x_1$; und

2. $\frac{dp}{dx_1} = 0$, wenn $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} = 0$ ist, oder $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = 0$.

Aus

$$\frac{dp}{dx_1} = p \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1)[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}$$

leiten wir her:

$$\frac{\frac{d^2 p}{d x_1^2}}{\frac{dp}{dx_1}} = \frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} - \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \frac{e^{\mu'_{x_1}} \mu''_{x_1}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1} +$$
$$+ \frac{(1 - 2x_1)\mu''_{x_1} + x_1(1 - x_1)\mu'''_{x_1}}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}},$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \frac{\frac{d^2 p}{d x_1^2}}{\frac{dp}{dx_1}} = \mu''_{x_1}\left[-x_1 + \frac{e^{\mu'_{x_1}}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1} + \frac{1 - 2x_1}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}}\right] + \\ + \mu_{x_1}''' \frac{x_1(1 - x_1)}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Betrachten wir einige specielle Fälle.

a) Sei $e^{\mu'_{x_1}} = 1$ oder $\mu'_{x_1} = 0\,(x_2 = x_1)$, so finden wir:

$$\frac{d^2 p}{d x_1^2} = p\,\mu''_{x_1}[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}],$$

da alsdann

$$\frac{dp}{dx_1} = p\,(e^{\mu'_{x_1}} - 1)(1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1})$$

ist, und somit nur das Glied

$$\mu''_{x_1} \frac{e^{\mu'_{x_1}}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1}$$

einen endlichen Werth behält.

Dürfte μ''_{x_1} positiv sein, so ist $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$ gleichfalls positiv; in jenem Falle giebt es somit einen Minimaldruck. Aber aus der Gleichsetzung von μ'_{x_1} an

$$- \frac{1}{MRT} \frac{d \frac{a_{x_1}}{b_{x_1}}}{d x_1}$$

geht hervor:

$$\mu_{x_1}'' = - \frac{1}{MRT} \frac{d^2 \left(\frac{a_{x_1}}{b_{x_1}}\right)}{d x_1^2}.$$

Wir schliessen demnach, dass es bei sehr niedriger Temperatur einen Minimaldruck für dasjenige Gemenge giebt, für welches $\frac{a_x}{b_x}$ einen Maximalwerth besitzt. Ein derartiges Gemenge ist jedoch noch nicht gefunden, und es ist ernstlich zu bezweifeln, ob dieses bei normalen Stoffen jemals vorkommen wird.

Ist μ''_{x_1} negativ, so ist, so lange $1 + x_1 (1 - x_1) \mu_{x_1}''$ positiv ist, $\frac{d^2 p}{d x_1^2}$ negativ. Folglich giebt es alsdann für p einen Maximalwerth für dasjenige Gemenge, welches ein Minimum für $\frac{a_x}{b_x}$ aufweist. Und davon sind zahlreiche Beispiele gefunden. Dürfte μ''_{x_1} so stark negativ sein, dass $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ gleichfalls negativ ist, dann besitzt p wiederum einen Minimalwerth. Dass $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ negativ ist, bedeutet aber, dass $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p, T}$ negativ ist, und kann folglich nur bei labilen Phasen vorkommen. Und auch dafür gilt das Gesagte, dass es ernstlich zu bezweifeln ist, ob dieses je bei Gemengen normaler Stoffe der Fall sein kann.

b) Sei $x_1 = 0$, so finden wir:

$$\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0 = p_1 \mu_0'' (2 e^{\mu'_0} - 1),$$

da alsdann

$$\frac{d p}{d x_1} = p_1 (e^{\mu'_0} - 1)$$

und

$$\frac{\frac{d^2 p}{d x_1^2}}{\frac{d p}{d x_1}} = \mu''_0 \left(\frac{e^{\mu'_0}}{e^{\mu'_0} - 1} + 1\right)$$

ist.

Ist also bei $x_1 = 0$ der Druck zunehmend, so hat $\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0$

das nämliche Vorzeichen wie μ_0''. (Denn es ist dann $e^{\mu'_0} > 1$, somit $2 e^{\mu'_0} - 1$ positiv.) Dürfte auch an der Seite, wo $x_1 = 1$ ist, der Druck zunehmen, so dass es für einen gewissen Werth von x_1 einen Maximaldruck gäbe, so hat über die ganze Curve $p = f(x_1)$ die Grösse $\frac{d^2 p}{d x_1^2}$ das Zeichen von μ_x'', welches alsdann nothwendig negativ ist. Die Voraussetzung, dass

$$\mu''_x = - \frac{1}{MRT} \frac{d^2 \frac{a}{b}}{d x^2}$$

gesetzt werden darf, macht das Zeichen von μ''_x abhängig von

$$- 2 b_1^2 b_2^2 \frac{\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{1 \cdot 2}}{b_1 b_2}}{[b_1 (1 - x) + b_2 x]^3},$$

wenigstens wenn statt $b_{1 \cdot 2}$ den angenäherten $\frac{b_1 + b_2}{2}$ gesetzt wird. Doch es sei denn auch, dass dieses nicht vollkommen richtig wäre, so ist doch für μ''_x kein Werth zu erwarten, welcher von dem gegebenen Ausdruck viel abweichen wird. Der gegebene Ausdruck macht das Zeichen von μ''_x abhängig von $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_1}{b_2^2} - \frac{2 a_{1 \cdot 2}}{b_1 b_2}$, sodass dieses Zeichen über die ganze Curve unveränderlich bleibt.

Dürfte an einer der Seiten der Druck abnehmen, so ist, wenn wir an dieser Seite $x_1 = 0$ setzen, der Werth von $e^{\mu'_0} < 1$. Wir haben dann $\frac{x_2}{x_1} < 1$. Doch erst wenn $\frac{x_2}{x_1} < 1/2$ zufolge der Gleichung (3) wird dann bei $x_1 = 0$ $e^{\mu'_0} < 1/2$), wird das Vorzeichen von $\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0$ dem von μ''_0 entgegengesetzt sein.

Wäre an einer der Seiten gerade ein Maximaldruck vorhanden, so ist $e^{\mu'_0} = 1$, und folglich $\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0 = p_1 \mu''_0$. Dieses ist entweder ganz oder beinahe der Fall bei den von Cunaeus untersuchten Gemengen von Aceton und Aether. An der Aetherseite ist der Druck ein Maximum, und der einfache Verlauf dieser Curve $p = f(x_1)$, bei welcher die Krümmung

stets derart ist, dass $\frac{d^2 p}{d x_1^2} < 0$, geht also unmittelbar aus jener Voraussetzung hervor.

Haben wir in dieser Curve von Cunaeus den Fall, dass eines der Gemenge eine minimale kritische Temperatur besitzt, sei es dann auch, dass dieses Gemenge gerade eine der Componenten ist, bei der Curve von Hartmann haben wir entweder ganz oder beinahe den Fall, dass μ'_x für alle Werthe von x constant ist, und es somit von einer minimalen kritischen Temperatur keine Rede ist — sogar nicht, wenn wir x weit ausserhalb der Grenzen von $x = 0$ und $x = 1$ annehmen würden. Es ist nicht zu erwarten, dass dieses jemals strenge der Fall sein wird. Erst wenn wir für b_x den angenäherten Werth $b_1 (1 - x) + b_2 x$ setzen, wäre $\frac{a_x}{b_x}$ eine lineare Function von x, falls $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{1 \cdot 2}}{b_1 b_2} = 0$ ist. Doch selbst, wenn wir diesen angenäherten Werth von b_x nicht einführen, können wir uns wenigstens als Grenzfall einen solchen Werth von $\frac{a_x}{b_x}$ denken, dass derselbe zwischen 0 und 1 wenig von einer Geraden verschieden ist.

Als Grenzfall werden wir somit setzen können $\mu'_x =$ constant. Dann wird:

$$\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} = \mu_0 \text{ und } \mu_{x_1} + (1 - x_1) \mu'_{x_1} = \mu_1,$$

und

$$p = MRT(1 - x_1) e^{\mu_0 - 1} + MRTx_1 e^{\mu_1 - 1},$$

oder

$$p = p_1 (1 - x_1) + p_2 x_1.$$

Folglich ist $p = f(x_1)$ strenge eine Gerade, was Hartman bei Gemischen von CO_2 und CH_3Cl annäherungsweise gefunden hat.

Freilich, aus dem Werth, welchen wir für $\frac{d^2 p}{d x_1^2}$ gefunden haben, folgt unmittelbar, wenn wir μ_{x_1}'' und somit auch μ_{x_1}''' fortwährend gleich 0 setzen, dass der Werth dieser Grösse stets $= 0$ ist, und der Druck somit durch eine Gerade wird dargestellt werden müssen.

In diesem speciellen Falle ist es auch möglich $p = f(x_2)$

explicit zu geben. Wir haben nl. folgende Beziehung zwischen x_1 und x_2:

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu' x_1} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu_1 - \mu_0} = \frac{x_1}{1-x_1} \frac{p_2}{p_1},$$

oder

$$1 - x_1 = \frac{1-x_2}{1-x_2+\frac{p_1}{p_2}x_2} \quad \text{und} \quad x_1 = \frac{\frac{p_1}{p_2}x_2}{1-x_2+\frac{p_1}{p_2}x_2}.$$

Durch Substitution dieser Werthe finden wir:

$$p = \frac{p_1 p_2}{p_2(1-x_2)+p_1 x_2}.$$

Die von Hartman gezeichnete Curve $p = f(x_2)$ gleicht einer Hyperbel, aber weicht doch zu bedeutend davon ab, um die Abweichungen Versuchsfehlern zuschreiben zu können. Doch eigentlich sind diese Beobachtungen von Hartman bei zu hoher Temperatur angestellt, um die Dampfphase als eine verdünnte Gasphase betrachten zu dürfen. Insbesondere bei CO_2, wo der Druck sogar grösser als 45 Atmosphären war, müssen die dadurch verursachten Abweichungen ansehnlich gewesen sein. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob bei niedrigerer Temperatur (Hartman beobachtete bei 9,5° C.) der Dampfzweig sich mehr zu einer Hyperbel nähert.

Wir können $p = f(x_1)$ für diesen Fall auch schreiben:

$$\frac{1}{p} = \frac{1-x_2}{p_1} + \frac{x_2}{p_2},$$

woraus, da es hier Gasphasen gilt, hervorgeht:

$$v = v_1(1-x_2) + v_2 x_2.$$

Nimmt man also eine beliebige Menge des gesättigten Dampfes des ersten Stoffes, nebst einer beliebigen Menge des gesättigten Dampfes des zweiten Stoffes, und lässt dieselben in einem Volum, welches die Summe der beiden Volumen ist, sich miteinander vermischen, so ist das Gemenge wiederum gesättigter Dampf. Dieses Ergebniss weicht durchaus ab von dem, was das Dalton'sche Gesetz als Regel für gesättigte Dämpfe giebt. Aber diese Dalton'sche Regel kann auch nur dann als Annäherung gelten, wenn die Flüssigkeit, welche sich

bei Condensation bilden würde, als ungemischte Flüssigkeit zu betrachten ist.

Nehmen wir die Temperatur veränderlich, so finden wir für den oben betrachteten Fall:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1} = (1 - x_1)\frac{dp_1}{dT} + x_1 \frac{dp_2}{dT}.$$

Mittelst der Beziehung

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1}\frac{p_2}{p_1}$$

reduzieren wir dieses zu

$$\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1} = (1 - x_2)\frac{1}{p_1}\frac{dp_1}{dT} + x_2 \frac{1}{p_2}\frac{dp_2}{dT}.$$

Vergleichen wir die letztere Gleichung mit dem Werth von $\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1}$, wie derselbe aus der allgemeinen Differentialgleichung hervorgeht, falls eine der Phasen eine Gasphase ist, so finden wir, indem wir die latenten Verdampfungswärmen der Componenten mit r_1 und r_2 bezeichnen:

$$w_{2\cdot 1} = M_1 r_1 (1 - x_2) + M_2 r_2 x_2.$$

Hieraus ergiebt sich, dass die Voraussetzungen, welche für den behandelten Fall angenommen sind, auch verlangen, dass die freiwerdende Wärme, wenn eine moleculare Menge der Dampfphase in die koexistirende Flüssigkeit übergeht, nur durch die Condensation hervorgerufen wird, und nicht durch positive oder negative Verdünnungswärme geändert wird.

Gleicher Weise finden wir für die zweite Phase:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_2} = (1 - x_1)\frac{1}{p_1}\frac{dp_1}{dT} + x_1 \frac{1}{p_2}\frac{dp_2}{dT},$$

oder

$$- w_{1\ 2} = M_1 r_1 (1 - x_1) + M_2 r_2 x_1.$$

Inwiefern auch bei Gemengen normaler Stoffe eine positive oder negative Verdünnungswärme existirt, und inwiefern ihr Betrag einigermassen mit der latenten Verdampfungswärme bei niedrigeren Temperaturen in Vergleich treten kann, ist noch niemals der Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Man ist nicht berechtigt, aus dem Betrag, welcher dafür bei Gemengen anormaler Stoffe gefunden ist, zu einem Betrage gleicher Ordnung bei normalen Stoffen zu schliessen.

Bekanntlich hat Daniel Berthelot die Beziehung $a_{1 \cdot 2}^2 = a_1 a_2$ gegeben. Ich habe früher diese Meinung bestritten, zunächst weil der Grund, welcher angeführt wurde, um auf diese Beziehung zu schliessen, mir unrichtig erschien — sowie derselbe mir noch jetzt unrichtig erscheint — aber in zweiter Linie, weil die grosse Verschiedenartigkeit, welche die kritischen Erscheinungen von Gemengen zeigen, mir streitig erschienen mit der Annnhme einer solchen festen Beziehung zwischen $a_{1 \cdot 2}$, a_1 und a_2. Seitdem ich einen grossen Theil der Complicationen, welche Gemenge zeigen, der Anomalie der Componenten selbst habe zuschreiben gelernt, ist ein grosser Theil der Beschwerden, welche ich gegen die Beziehung $a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}$ hegte, hinweggefallen — und jedenfalls erachte ich es wünschenswerth, bei jeder Erscheinung die Möglichkeit, dass diese Beziehung erfüllt sein könnte, ins Auge zu fassen. Beachten wir dieses auch in diesem Falle, so wird die Bedingung, dass $\frac{a_x}{b_x}$ eine lineare Function von x sei, wenigstens annäherungsweise, die nachfolgende:

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} = 0\,,$$

oder die kritischen Drucke der Componenten sind einander gleich. Nun ist es in der That bemerkenswerth, dass bei dem Gemenge von Hartman, wobei die kritischen Temperaturen fast im Verhältniss von 3 zu 4 stehen, die kritischen Drucke relativ wenig verschieden sind — nl. der von $CO_2 = 73$ Atm. und der von $CH_3Cl = 65$ à 66 Atm. Der Bedingung, dass die kritischen Drucke der Componenten gleich sind, wird genügt, wenn $T_{k_2} = T_{k_1} \frac{b_2}{b_1}$, d. h. wenn die kritischen Temperaturen den Molecülgrössen proportional sind. Und sei es auch, dass diese Bedingung bei CO_2 und CH_3Cl nicht vollkommen erfüllt ist, dann doch sicherlich in unvergleichlich viel höherem Maasse als bei den andern untersuchten Gemengen, wobei oft der Stoff mit dem kleinsten Molecül die höchste kritische Temperatur besitzt. So ist auch bei Aceton und Aether die kritische Temperatur von Aether niedriger als diejenige von Aceton, während die Molecülgrösse von Aether diejenige von Aceton übertrifft. Bei Aceton und Aether ist folglich die Bedingung

$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$ gewiss nicht erfüllt, und damit hängt die grosse Verschiedenheit der von Cunaeus bestimmten Curve, mit der von Hartman verglichen, zusammen.[1])

Wir haben uns im Vorhergehenden hauptsächlich mit der Verschiedenheit im Verlauf der Curven $p = f(x_1)$ für Gemische beschäftigt. Beachten wir jedoch auch $p = f(x_2)$. Da, sobald μ'_{x_1} von x abhängig ist, die Elimination von x_1 aus der Gleichung

$$\frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}} = \frac{x_2}{1-x_2}$$

nicht möglich ist, so kann p im Allgemeinen nicht explicit ... x_2 ausgedrückt werden. Dennoch können wir Formeln für $\frac{dp}{dx_2}$ und $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ herleiten, welche zur Beurtheilung der verschiedenen Gestalten dieser Curven von Bedeutung sind.

Aus den zwei strenge richtigen Beziehungen:

$$v_{2\cdot1}\, dp = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1$$

und

$$v_{1\cdot2}\, dp = (x_1 - x_2) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} dx_2$$

folgt, falls die zweite Phase eine verdünnte Gasphase ist, und somit $v_{2\cdot1} = v_2$ und $v_{1\cdot2} = -v_2$ gesetzt werden kann:

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} dx_2,$$

oder

$$\frac{dx_1}{x_1(1-x_1)} [1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}] = \frac{dx_2}{x_2(1-x_2)}.$$

Solange die zweite Phase die Gasgesetze in genügender Weise folgt, vereinfacht sich das zweite Glied zu der hier gegebenen Gestalt.

Mit Hülfe dieser Beziehung zwischen dx_1 und dx_2, und der Beziehung

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}}$$

findet man:

---

[1]) Der von Quint bei Gemengen von ClH und C_2H_6 berechnete Werth von $a_{1\cdot2}$ genügt jedoch der Beziehung $a_{1\cdot2} = \sqrt{a_1 a_2}$ nicht.

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1}\frac{dx_1}{dx_2} = (1 - e^{-\mu'_{x_1}})(1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}),$$

oder

$$\frac{dp}{dx_2} = p(1 - e^{-\mu'_{x_1}})(1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}).$$

Aus diesem Ausdruck ergiebt sich, dass p als Function von x_2 nur dann ein Maximum oder Minimum besitzt, wenn $e^{\mu x_1} = 1$ ist. Die zwei übrigen Werthe von x, welche p als Function von x_1, bei Gegenwart einer Längsfalte, im labilen Gebiet zu einem Maximum oder Minimum machen könnten, machen dieses nicht p, als Function von x_2 betrachtet. Für die Werthe von x_2, welche denjenigen Werthen von x_1 entsprechen, welche $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} = 0$ machen würden, besitzt — wie schon in der Moleculartheorie gezeigt ist — die Curve $p = f(x_2)$ zwei Rückkehrpunkte.

Zur Bestimmung von $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ differentiiren wir den Logarithmus der letzteren Gleichung, wodurch wir finden:

$$\frac{\frac{d^2p}{dx_2^2}}{\frac{dp}{dx_2}} = \frac{dx_1}{dx_2}\left[\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} + \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}}\mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \frac{e^{-\mu'_{x_1}}\mu''_{x_1}}{1 - e^{-\mu'_{x_1}}}\right],$$

oder

$$\frac{d^2p}{dx_2^2} = \frac{dp}{dx_2}\frac{dx_1}{dx_2}\left[\frac{2(e^{\mu'_{x_1}} - 1)}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \mu''_{x_1}\left[\frac{2x_1 e^{\mu x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} - x_1 + \frac{1}{e^{\mu x_1} - 1}\right]\right].$$

Specialfälle sind:

a) Sei $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} = 0$, so ist $\frac{d^2p}{dx_2^2} = \infty$, da $\frac{dx_1}{dx_2}$ in diesem Fall $= \infty$ ist. Schon vorher haben wir bemerkt, dass in den diesen Werthen von x_1 entsprechenden Punkten die Curve $p = f(x_1)$ Umkehrpunkte zeigt.

b) Sei $\mu'_{x_1} = 0$, so ist

$$\frac{d^2p}{dx_2^2} = p\frac{\mu''_{x_1}}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}}.$$

Vergleichen wir diesen Werth mit $\frac{d^2p}{dx_1^2}$, so ergiebt sich, dass die beiden Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ in dem Punkte,

in welchem sie sich berühren, an der nämlichen Seite der Tangente gelegen sind. Aber die Krümmungen sind ungleich ausser in dem Falle, dass für einen solchen Punkt $x_1 = 0$ ist, wie beim Gemenge von Aceton und Aether wenigstens approximativ an der Aetherseite der Fall ist.

c) Sei $x_1 = 0$, so ist

$$\left(\frac{d^2 p}{d x_2^2}\right)_0 = p_1 \frac{2(e^{\mu'_0} - 1)^2 + \mu''_0}{(e^{\mu'_0})^2}.$$

Diese Gleichung lehrt, dass $\left(\frac{d^2 p}{d x_2^2}\right)_0$ nur ausnahmsweise negativ sein wird. Nur bei negativem Werth von μ''_0; und auch dann nur, wenn der Werth von $(e^{\mu'_0} - 1)^2$ kleiner ist als

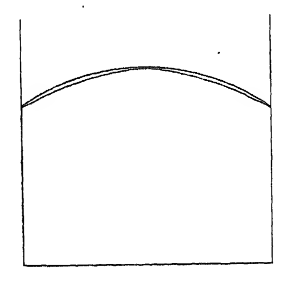


Fig. 14.

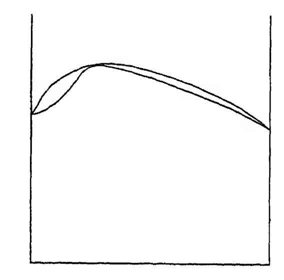


Fig. 15.

der Absolutwerth von μ''_0. Dennoch kann dieses, und das an beiden Seiten, bei Gemischen mit Maximaldruck vorkommen. In den nachfolgenden drei Figuren sind die Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$, welche alsdann vorkommen können, gezeichnet.

In Fig. 14 ist eine Curve gezeichnet, bei welcher der Maximaldruck nur wenig grösser ist als Anfangs- und Enddruck, und wobei also sogar an den Seiten $e^{\mu'_0} - 1$ einen geringen Werth besitzt. Da bei einem Maximaldruck die Grösse μ'' negativ ist, so kann somit $\left(\frac{d^2 p}{d x_2^2}\right)_0$ an beiden Seiten negativ sein.

In Fig. 15 ist dieses nur an einer Seite der Fall, während in Fig. 16 der Werth von $e^{\mu'_0} - 1$ gross genug vorausgesetzt ist, um $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ an beiden Seiten positiv ausfallen zu lassen.

Die von Cunaeus nach Anlass seiner Untersuchung über Aceton und Aether gezeichnete Curve muss folglich betrachtet werden entweder als die linke, oder als die rechte Hälfte von Fig. 16, und der Inflexionspunkt, welchen er gefunden hat, war also in der That zu erwarten, da an der Seite des Acetons der Werth von

$$e^{\mu'_0} - 1 = \left(\frac{x_2 - x_1}{x_1}\right)_0$$

ziemlich gross ist, nl. $> 3{,}5$.

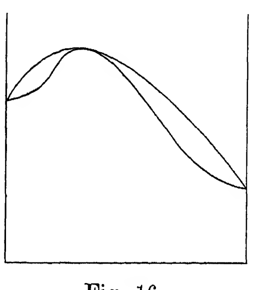


Fig. 16.

Aus dem Werth von x_1 und x_2, wobei der Inflexionspunkt gefunden ist, kann mit Hülfe der für $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ gefundenen Formel der Werth von μ''_{x_1} gefunden werden. Wir haben dazu den Factor von $\frac{dp}{dx_2}\frac{dx_1}{dx_2}$ gleich 0 zu setzen. Dieser Factor kann, wenn wir statt $e^{\mu'_{x_1}}$ den Werth $\frac{x_2}{1-x_2}\frac{1-x_1}{x_1}$ einsetzen, folgendermaassen geschrieben werden:

$$\frac{1}{x_2 - x_1}\left[2\,\frac{(x_2 - x_1)^2}{x_1(1-x_1)} + \mu''_{x_1}\left[2(x_2 - x_1)^2 + x_1(1-x_1)\right]\right].$$

Hieraus finden wir für den Inflexionspunkt:

$$-\mu''_{x_1} = \frac{2\,\dfrac{(x_2 - x_1)^2}{x_1(1-x_1)}}{2(x_2 - x_1)^2 + x_1(1-x_1)}.$$

Da wir bei den Versuchen von Cunaeus von den Werthen von x_1 und x_2 für den Inflexionspunkt nicht vollkommen gewiss sind[1]), so wird also der Zahlenwert von $-\mu''_{x_1}$ nicht mit Genauigkeit gefunden werden können. Setzt man $x_1 = \frac{1}{2}$ und

---

[1]) Bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Dampfphase mittelst der Bestimmung des Refractionsvermögens hat der Umstand, dass die Glasplatten von einer condensirten Schicht bedeckt werden, wahrscheinlich einen Einfluss, gross genug, um die gefundenen Werthe von x_2 merklich zu modificiren.

$x_2 = \frac{2}{3}$, so findet man $-\mu''_{x_1} = \frac{8}{11}$. Setzt man $x_1 = 0,45$ und $x_2 = 0,65$, so findet man $-\mu''_{x_1}$ etwas kleiner als 1.

Aus den Eigenschaften der Druckcurven für Gemenge von Aceton und Aether bei niedrigen Temperaturen sind wir im Stande, den Verlauf der kritischen Curven für diese Gemenge vorauszusagen. Denken wir uns die kritische Curve, sei es die Faltenpunktscurve, sei es die Berührungspunktscurve von ClH und C_2H_6, und nehmen wir davon die obere Hälfte, nl. denjenigen Theil, welcher oberhalb der Minimal-Temperatur belegen ist, dann wird diese Minimal-Temperatur, der kritische Punkt von Aether, der Anfangspunkt sein. Es giebt somit Anlass zu der Erwartung, dass Gemische von Aether, in welchen relativ wenig Aceton gelöst ist, retrograde Condensation 2. Art zeigen werden. Aber auch bei diesen kritischen Curven ist es zu erwarten, dass dieselben so wenig von einander verschieden sein werden, dass die retrograde Condensation nur mit Mühe wird zu beobachten sein[1]).

Schreiben wir den Werh von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ noch in die folgende Form:

$$\frac{d^2 p}{d x_2^2} = p \left\{\frac{x_1(1-x_1)}{x_2(1-x_2)}\right\}^2 \left[2\left(\frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}\right)^2 + \frac{\mu''_{x_1}}{1 + x_1(1-x_1)\,\mu''_{x_1}}\right]$$

Dieser Ausdruck setzt uns in den Stand, über die Krümmung des Dampfzweiges zu schliessen, wenn derselbe durch das Vorhandensein einer Längsfalte, welche den Flüssigkeitszweig schneidet, einen labilen Theil besitzt.[2]) Für diesen labilen Theil ist

[1]) Bemerken wir an dieser Stelle, dass die Regel, welche Kuenen dazu geführt hat, retrograde Condensation 2. Art zu finden, nicht vollkommen richtig ist. Kuenen meinte, dass retrograde Condensation 2. Art gesucht werden müsste bei Gemengen von Stoffen, von welchen derjenige mit der höchsten kritischen Temperatur auch bei gleichen Temperaturen die höchste Dampfspannung besitzt. Betrachten wir eine Faltenpunktscurve, welche gerade bei der minimalen kritischen Temperatur, und also gerade mit retrograder Condensation 2. Art anfangen würde, dann ist der Dampfdruck desjenigen Componenten, welcher die höchste kritische Temperatur besitzt, kleiner als der des anderen Componenten. Und dieses desto mehr in dem Maasse als der Werth von T_{k_2} den von T_{k_1} übertrifft.

[2]) Wir benutzen hier diesen Ausdruck „labiler Theil", um anzudeuten, dass die dadurch bezeichneten Phasen nur mit labilen würden koexistiren können. An sich betrachtet sind diese Phasen stabil.

$$1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1} < 0 ,$$

und haben μ''_{x_1} und $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ das gleiche Vorzeichen. Für diesen labilen Theil des Dampfzweiges ist folglich $\frac{d^2 p}{d x_2^2} > 0$. Denken wir uns zwei Werthe von x_1, sehr wenig von demjenigen verschieden, welcher $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1} = 0$ macht, und an beiden Seiten desselben gewählt, so hat $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ entweder einen sehr geringen positiven Werth, oder einen sehr geringen negativen Werth, und folglich

$$\frac{\mu''_{x_1}}{1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}}$$

entweder einen sehr grossen positiven, oder einen sehr grossen negativen Werth. Dieses veranlasst uns zu der Schlussfolgerung, dass das Zeichen von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ wechselt bei denjenigen Werthen von x_2, welche Werthen von x_1 entsprechen, bei welchen der Flüssigkeitszweig in das labile Gebiet hineintritt oder es verlässt.

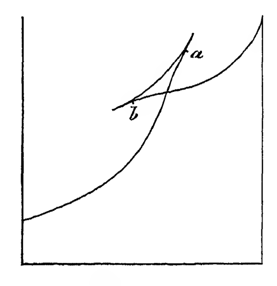


Fig. 17.

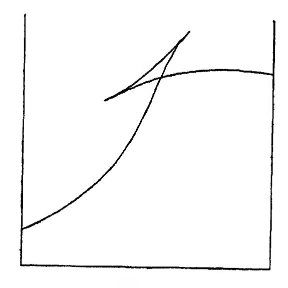


Fig. 18.

An den Endpunkten des labilen Theils des Dampfzweiges giebt es somit Umkehrpunkte. Folglich endigen die beiden stabilen Theile des Dampfzweiges mit einem negativen Werth von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$. Da der Dampfzweig meistentheils bei $x = 0$ und $x = 1$ einen positiven Werth von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ besitzt, so giebt es folglich auch fast immer zwei Punkte, wo $\frac{d^2 p}{d x_2^2} = 0$ sein wird. Wahrscheinlich liegen diese Punkte immer den Umkehrpunkten nahe. Die vorstehende Fig. 17 giebt eine diesen Forderungen entsprechende Gestalt des Dampfzweiges an.

Dürfte der Dampfzweig vor seinem Endpunkt noch ein Maximum aufweisen, so ist der zweite Inflexionspunkt (b) unnöthig und wird Fig. 18 die Gestalt darstellen. Diese letztere Figur giebt den Dampfzweig an von Gemengen von Phenol und Wasser unterhalb der kritischen Mischungstemperatur.

Wenn die zweite Phase eine verdünnte Gasphase ist, von welcher p den Druck angiebt, so ist $p(1-x_2)$ der Partialdruck des ersten Componenten und $p\,x_2$ der des zweiten Componenten. Der Werth dieser Grössen ist gegeben durch

$$p(1-x_2) = MRT(1-x_1)\, e^{\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} - 1}$$

und

$$p\,x_2 = MRTx_1\, e^{\mu_{x_1} + (1-x_1)\mu'_{x_1} - 1},$$

oder

$$p(1-x_2) = p_1(1-x_1)\, e^{\mu_{x_1} - \mu_0 - x_1 \mu'_{x_1}}$$

und

$$p\,x_2 = p_1\, x_1\, e^{\mu_{x_1} - \mu_1 + (1-x_1)\mu'_{x_1}}.$$

Wir leiten hieraus her:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d[p(1-x_2)]}{dx_1} &= -p\frac{1-x_2}{1-x_1}[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}] \\ \frac{d(p\,x_2)}{dx_1} &= p\frac{x_2}{x_1}[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}] \end{aligned}\right\},$$

und

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2[p(1-x_2)]}{dx_1^2} &= p\frac{1-x_2}{1-x_1}\Big[x_1\mu''_{x_1}\big(1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}\big) - \\ &\quad - \frac{d[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]}{dx_1}\Big] \\ \frac{d^2(p\,x_2)}{dx_1^2} &= p\frac{x_2}{x_1}\Big[(1-x_1)\mu''_{x_1}\big(1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}\big)\Big] + \\ &\quad + \frac{d[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]}{dx_1} \end{aligned}\right\}.$$

Durch Addirung der zwei letzteren Gleichungen finden wir:

$$\frac{1}{p}\frac{d^2p}{dx_1^2} = \mu''_{x_1}[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]\left[\frac{x_2(1-x_2)}{x_1(1-x_1)} + \frac{(x_2-x_1)^2}{x_1(1-x_1)}\right] +$$
$$+ \frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}\frac{d[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]}{dx_1},$$

ein Ausdruck, zu welchem auch der auf S. 150 gegebene zurückzubringen ist.

Aus den Werthen der ersten Differentialquotienten folgern wir, dass bei Stoffen, welche vollkommen mischbar sind, der Partialdruck eines Componenten, bei Ersetzung durch den zweiten Component, abnimmt. Daraus geht hervor, dass der Totaldruck kleiner ausfallen muss als die Summe der Tensionen der einzelnen Componenten. Dürfte $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ negativ sein, so nimmt der Partialdruck eines Componenten im Gegentheil zu bei Ersetzung durch den zweiten Componenten. Alsdann drängt sich die Frage hervor — welche jedoch ohne die Kenntniss der Eigenschaften der Function μ nicht beantwortet werden kann — ob der Partialdruck nicht wieder so hoch ansteigen kann, dass derselbe den Anfangswerth übertrifft.

§ 11.

Eine angenäherte Regel für den Verlauf der Faltenpunktscurve.

Wiederholt haben wir bemerkt, dass wenn ein Gemisch sich, sei es im Zustande des kritischen Berührungspunktes, sei es in dem des Faltenpunktes, befindet, der Zustand von den kritischen Umständen eines einfachen Körpers verschieden ist. Für einen einheitlichen Körper ist im kritischen Zustande $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{d^2 p}{dv^2} = 0$, während für ein Gemenge diese Grössen von 0 verschieden sind, nl. $\frac{dp}{dv}$ negativ und $\frac{d^2 p}{dv^2}$ wahrscheinlich positiv oder negativ. Bestimmt man also für jeden Werth von x den Werth von p und T für den Punkt, in welchem die beiden Inflexionspunkte einer ψ-Curve zusammenfallen, so hat man die Elemente für einen Ort, welcher weder die Faltenpunktscurve, noch die Curve der kritischen Berührungspunkte ist. Der so bestimmte Ort wäre die Curve der kritischen Punkte, wenn man das Gemenge wie ein einheitlicher Stoff betrachten könnte. Derselbe fängt an und endigt in den kritischen Punkten der Componenten, doch liegt im Uebrigen innerhalb der p, x, T-Fläche. Nur in einem einzigen Fall kann er noch

einen anderen Punkt mit dieser Oberfläche gemeinsam haben, nl. wenn es einen Werth von x giebt, für welchen das Gemisch sich wie ein einheitlicher Stoff verhält; und in diesem Punkte muss er die Faltenpunktscurve und die Curve der kritischen Berührungspunkte berühren. Und da in diesem Falle die beiden Blätter der p, x, T-Fläche einander sehr nahe sind, d. h. jedes Gemisch sich nur wenig von einem einheitlichen Stoff verschieden verhält, so kann erwartet werden, dass der Ort der zusammenfallenden Inflexionspunkte angenähert den Verlauf der Faltenpunktscurve angeben wird. Natürlich wird, wenn die Blätter stark auseinander weichen, wie bei CO_2 und H_2 der Fall ist, und im Allgemeinen der Fall sein wird, wenn die kritischen Temperaturen der Componenten bedeutend verschieden sind, nicht mehr von Annäherung die Rede sein.

In einer Mittheilung[1]) habe ich die Beziehung zwischen p und T für diesen Ort der koincidirenden Inflexionspunkte hergeleitet, und alle möglichen Gestalten, welche derselbe annehmen könnte, gezeichnet. Durch Elimination von x aus $T = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}\frac{1}{R}$ und $p = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b_x^2}$, erhält man eine Gleichung, in welcher dann, ausser p und T, als Parameter die Grössen a_1, b_1, $a_{1 \cdot 2}$, $b_{1 \cdot 2}$, a_2 und b_2 erscheinen — und dadurch, dass man zwischen diesen Parametern alle möglichen Relationen voraussetzt, erhält man alle möglichen Gestalten, welche dieser Ort zeigen kann. Zur Vereinfachung der Rechnungen war dabei für $b_{1 \cdot 2}$ immer der Werth $\frac{b_1 + b_2}{2}$ angenommen. Ich werde diese Berechnungen hier nicht wiederholen, da wir ja nur in einem speciellen Fall von einem gehörigen Anschluss an dem Verlauf der Faltenpunktscurve gewiss sind, und auch weil die Untersuchung, ob in diesem Specialfall Anschluss besteht, ohne Elimination von x zwischen den gegebenen Werthen von T und p stattfinden kann.

Mit einfachen Beispielen werde ich zeigen, dass der Verlauf der Faltenpunktscurve, von Kuenen experimentell für Gemische von N_2O und C_2H_6 bestimmt, sich den Folge-

[1]) Versl. K. A. v. W. Amsterdam Nov. 1897, und Arch. Neerl. (2) 2.

rungen nahe anschliesst, welche aus $\frac{T}{273} = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ und $p = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b_x^2}$ herzuleiten sind.

Aus diesen Werthen von T und p geht hervor $\frac{T}{p} = 8 \times 273\, b_x$.

Trägt man auf einer horizontalen Axe den Werth von T auf (der Ursprung im absoluten Nullpunkt gedacht) und nennt man φ den Winkel, welchen der Radiusvector aus dem Ursprung nach einem Punkt der Faltenpunktscurve mit der T-Axe macht, so findet man die Beziehung

$$\cot \varphi = 8 \times 273\, b_x.$$

Wählt man den Ausdruck Beimischung (x) für den Körper mit dem grössten Molecül, so besagt diese Beziehung, dass φ regelmässig abnehmen wird, wenn x zunimmt. So ist für die Faltenpunktscurve von N_2O und C_2H_6, und ebenso für die von ClH und C_2H_6, der Werth von φ am grössten für N_2O oder ClH (kleinstes Molecül), und am kleinsten für C_2H_6 (grösster b-Werth), während dieser Winkel sich mit x continuirlich ändert, und niemals ein Minimum oder Maximum zeigt. Die Beziehung zwischen $\cot \varphi$ und x kann schärfer angegeben werden. Nach unserer Theorie ist

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + b_2 x^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) = b_1 (1 - x) + \\ + b_2 x - (b_1 + b_2 - 2\, b_{1 \cdot 2})\, x (1 - x).$$

Wäre $b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2}$ gleich 0, oder vernachlässigbar, so ist $\cot \varphi$ linear von x abhängig — und es wird gelten:

$$\frac{T}{p} = \frac{T_1}{p_1}(1 - x) + \frac{T_2}{p_2}\, x.$$

Mit $T_1 = 309$, $p_1 = 72\,(N_2O)$; $T_2 = 305$ und $p_2 = 48{,}5\;(C_2H_6)$ wird diese Gleichung:

$$\frac{T}{p} = 4{,}29\,(1 - x) + 6{,}29\, x.$$

In der nachfolgenden Tabelle sind hinter den Werthen von x aus den Beobachtungen, die berechneten und die beobachteten Werthe von $\frac{T}{p}$ geschrieben.

$N_2O + C_2H_6$		
x	$\frac{T}{p}$ berechnet	$\frac{T}{p}$ beobachtet
0,76	5,81	5,72
0,55	5,39	5,34
0,43	5,15	5,12
0,18	4,75	4,91

Ich habe mich nicht bemüht, zu untersuchen, ob eine Function zweiten Grades für b_x den Anschluss noch verbessern würde, weil ein vollkommener Anschluss nicht erwartet werden kann — und weil in diesem Falle, wo b_2 nur wenige Male grösser ist als b_1, nl. 1,46 Mal, die Grösse $b_1 + b_2 - 2\,b_{1 \cdot 2}$ nur gering gewesen sein kann.

Da die Richtung, in welcher für einen bestimmten Werth von x ein Punkt der Faltenpunktscurve ausgesetzt werden muss, als zusammenfallend angesehen werden kann mit der Richtung, in welcher ein Punkt der als Annäherung gegebenen Curve auszusetzen ist — so ist noch allein für einen Absciss, z. B. T, das angenäherte Zusammenfallen zu zeigen, um zu der Koincidenz der Curven selber zu schliessen. Schreiben wir:

$$\frac{T}{273}\,\frac{8}{27} = \frac{a_1}{b_1}(1-x) + \frac{a_2}{b_2}x - b_2\left(\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2\,a_{1 \cdot 2}}{b_1\,b_2}\right)\frac{x\,(1-x)}{1 - x + \frac{b_2}{b_1}x},$$

oder

$$T = T_1\,(1-x) + T_2 x - A\,\frac{x\,(1-x)}{1 - x + m\,x}.$$

Im Falle von N_2O und C_2H_6 ist $m = 1{,}46$, und da T ein Minimum besitzen muss, so ist A eine positive Grösse. Daraus finden wir:

$$\frac{d\,T}{d\,x} = (T_2 - T_1) - A\,\frac{(1-x)^2 - m\,x^2}{(1 - x + m\,x)^2}.$$

Setzen wir $\frac{d\,T}{d\,x} = 0$, so wird die Beobachtung des Werthes von x, für welchen T ein Minimum ist, uns in den Stand setzen, A zu berechnen.

Aus dem Ausdruck

$$T_1 - T_2 = A\,\frac{m\,x^2 - (1-x)^2}{(1 - x + m\,x)^2}$$

folgern wir, in Bezug auf den Werth von x, für welchen T Minimum ist, dass derselbe, wenn $T_1 > T_2$ ist, derart sein muss, dass

$$x\sqrt{m} > 1 - x,$$

oder

$$x > \frac{1}{1 + \sqrt{m}},$$

und dass bei dem geringen Werth von $T_1 - T_2$, nur 4^0, x nur wenig grösser als $\frac{1}{1 + \sqrt{m}}$ sein wird. Kuenen findet für x den Werth 0,5, während $\frac{1}{1 + \sqrt{m}} = 0{,}45$ ist. Beim Gemenge von ClH und C_2H_6, von Quint untersucht, wobei $T_1 - T_2$ circa 20^0 beträgt, steigt x zu 0,62.

Ich lasse hier für die Werthe von x, welche Kuenen beobachtet hat, die berechneten und beobachteten Werthe von T folgen. Für die Berechnung wurde benutzt die Gleichung

$$T = 309\,(1 - x) + 305\,x - 40\,\frac{x\,(1 - x)}{1 - x + 1{,}46\,x}.$$

x	$T - 273$ berechnet	$T - 273$ beobachtet
0,18	29,8	29,8
0,25	28,3	28,2
0,43	26,1	26,05
0,55	25,83	26,0
0,76	27,6	27,8

Dass die Faltenpunktscurve in diesem Falle sich enge der Curve anschliessen wird, welche aus der Regel für den angenäherten Verlauf construirt ist, wird nach dem Obigen wohl beigestimmt werden. Dennoch können wir durch Anwendung eines anderen Kennzeichens die Existenz einer Abweichung bemerken. Berechnen wir den Werth von $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ für verschiedene Werthe von x, so können, da dieser Werth zu ∞ ansteigen kann, für geringe Fehler in der Curve

grosse Abweichungen in diesem Wert erwartet werden. Mit $\frac{T}{273} = \frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x}$ und $p = \frac{1}{27} \frac{a_x}{b_x^2}$ finden wir:

$$\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\frac{1}{a} \frac{da}{dx} - \frac{2}{b} \frac{db}{dx}}{\frac{1}{a} \frac{da}{dx} - \frac{1}{b} \frac{db}{dx}}.$$

Nun haben wir früher gefunden, dass im Punkt, den die beiden Curven gemeinsam haben, und wo sie sich in der p, T-Projection berühren,

$$\frac{1}{a} \frac{da}{dx} = \frac{2}{3} \frac{1}{b} \frac{db}{dx}$$

ist. Substituirt man diesen Werth, so wird gefunden:

$$\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} = 4.$$

Nach den Beobachtungen ist dieser Werth ungefähr 7. Ich muss hier sogleich hinzufügen, dass auch bei einem einheitlichen Stoff im kritischen Punkt, wenn a nicht von der Temperatur abhängig gesetzt wird, für den Grenzwerth von $\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$, wo p der Druck des gesättigten Dampfes ist, ein Werth = 4 berechnet wird, während für normale Körper der Versuch einen Werth unweit 7 liefert. Die Unvollkommenheit unserer Zustandsgleichung, welche die Ursache dieser grossen Differenz ist, liegt folglich nicht in den speciellen Voraussetzungen bei Gemischen, doch ist von allgemeinerer Art, und jene Differenz besagt also nichts gegen die Voraussetzung bezüglich der Gestalt von a oder b als Function von x. Und eine nämliche Abänderung in der Zustandsgleichung, welche für einen einheitlichen Stoff für $\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$ im kritischen Punkte den Werth 7 anstatt 4 finden lässt, ergiebt sich auch im Stande im Begegnungspunkt der Faltenpunktscurve mit der Curve $x_2 = x_1$ für diesen Punkt der Faltenpunktscurve für $\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$ den Werth 7 finden zu lassen. Ich werde dieses im Folgenden zeigen.

Schon von Clausius ist a als eine Temperaturfunction betrachtet, und ich selbst hatte schon bei meinen ersten Betrachtungen[1]) die Möglichkeit, dass a von der Temperatur ab-

[1]) Siehe Theil I, S. 120.

hängig sei, zugegeben — doch die Schwierigkeit, sich eine Anziehung zu denken, welche von der Temperatur abhängig wäre, und die Unmöglichkeit, theoretisch die Art dieser Abhängigkeit von T zu finden, veranlassten mich, a als eine Constante zu betrachten. Clausius scheint diese Schwierigkeit nicht gefühlt zu haben, und hat, damit die Zustandsgleichung die Gesetze der gesättigten Dämpfe numerisch richtig darstelle, z. B. gesetzt $a = a' \frac{273}{T}$. Nimmt man diesen Ausdruck für a an, so findet man für $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ im kritischen Punkte den Werth 7, in nahem Anschluss mit der Erfahrung. Bei einem einheitlichen Stoffe ist im kritischen Punkte (vergl. Seite 69):

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Berechnet man $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ aus $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$, so findet man, wenn

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{273\,a}{Tv^2}$$

ist:

$$T\frac{dp}{dT} - p = 2\frac{273\,a}{Tv^2},$$

während der Factor 2 durch 1 ersetzt werden muss, wenn a nicht von der Temperatur abhängig ist.

Setzt man in diese Gleichung für p, T und v die kritischen Werthe ein, und dividirt man durch p, so wird gefunden:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k - 1 = 2\frac{273\,a}{T_k p_k v_k^2}.$$

Ist a keine Temperaturfunction, so ist

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k - 1 = \frac{a}{p_k v_k^2}.$$

In dieser letzteren Voraussetzung ist

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2},\quad RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \text{ und } v_k = 3\,b,$$

sodass alsdann

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 1 + 3 = 4$$

ist. Ist a durch $a\frac{273}{T}$ ersetzt, so müssen die kritischen Grössen, wie sie alsdann gefunden werden, substituirt werden — und, was weniger bekannt ist, dann sind diese Grössen anders. Man findet dann nl.:

$$v_k = 3\,b\,,\quad \frac{1}{273}\frac{R\,T_k^2}{273} = \frac{8}{27}\frac{a}{b},\quad p_k^2 = \frac{1}{8\,.\,27}\frac{R\,.\,273}{}\frac{a}{b^3}\,.$$

Doch macht die Substitution in $\frac{273\,a}{T_k\,p_k\,v_k^2}$ diesen Werth ebenfalls $= 3$, sodass gefunden wird:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 1 + 2 \times 3 = 7\,.$$

Setzen wir nun auch bei einem Gemenge an der Stelle von a_x den Werth $a_x\frac{273}{T}$, so muss die Curve, welche wir neben der Faltenpunktscurve anbringen wollen, gefunden werden durch Elimination von x aus obigen Werthen von T_k und p_k. Zur Bestimmung von $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$, was $= \frac{T}{p}\frac{\frac{dp}{dx}}{\frac{dT}{dx}}$ ist, brauchen wir die Elimination nicht auszuführen. Man findet dafür, mit Hülfe von

$$\frac{2}{p}\frac{dp}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - 3\,\frac{1}{b}\frac{db}{dx} \text{ und } \frac{2}{T}\frac{dT}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}:$$

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - 3\,\frac{1}{b}\frac{db}{dx}}{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}}\,.$$

Für das Gemenge, für welches $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, wird alsdann auch ein Werth $= 7$ gefunden.

Aber jetzt taucht die Frage auf, ob die Uebereinstimmung, welche zwischen der Faltenpunktscurve und der Näherungscurve gezeigt worden ist, wenn wir a nicht von der Temperatur abhängig voraussetzten, nicht völlig hinfällig wird jetzt, wo für diese Näherungscurve eine andere an die Stelle treten muss, sobald a_x den Factor $\frac{273}{T}$ bekommt. Und die Antwort,

welche auf diese Frage gegeben werden muss, ist, dass beide Näherungscurven für den von uns betrachteten Fall, nl. dass es eine Minimaltemperatur giebt, merkwürdig wenig von einander abweichen.

Erstens geben sie die Minimaltemperatur für den nämlichen Werth von x, nl. wenn $\frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dx} = \frac{1}{b} \frac{db}{dx}$.

Zweitens geben sie beiden $\frac{T}{p} = \cot \varphi = 8 \times 273\, b_x$, sodass für jeden Werth von x die Punkte der beiden Curven, welche dieser Zusammensetzung entsprechen, auf den nämlichen Radiusvector aufgetragen werden müssen, welcher aus dem absoluten Nullpunkt gezogen ist.

Und drittens wird der Werth von T, sei derselbe berechnet aus der einen oder aus der anderen Gleichung, nur äusserst wenig verschieden sein. Nennen wir den einen Werth T und den anderen T', so wird der eine berechnet aus

$$T = T_1 (1 - x) + T_2 x - A \frac{x(1-x)}{1 - x + mx},$$

und der andere aus

$$T'^2 = T_1^2 (1 - x) + T_2^2 x - A' \frac{x(1-x)}{1 - x + mx}.$$

Aus der ersten Gleichung geht hervor:

$$\frac{dT}{dx} = T_2 - T_1 - A \frac{(1-x)^2 - mx^2}{(1 - x + mx)^2},$$

und aus der zweiten:

$$2T' \frac{dT'}{dx} = T_2^2 - T_1^2 - A' \frac{(1-x)^2 - mx^2}{(1 - x + mx)^2}.$$

Da $\frac{dT}{dx}$ und $\frac{dT'}{dx}$ bei dem nämlichen Werth von x den Werth 0 annehmen müssen, so folgt:

$$A' = A(T_2 + T_1),$$

und hieraus schliessen wir, dass bei gleichem Werth von x

$$2T' \frac{dT'}{dx} = (T_2 + T_1) \frac{dT}{dx}$$

ist. Das Verhältniss zwischen $\frac{dT'}{dx}$ und $\frac{dT}{dx}$ ist somit nur wenig von 1 verschieden; wobei noch zu bemerken ist, dass wenn T'

am meisten von dem Mittelwerth der kritischen Temperaturen der Componenten abweicht, $\frac{dT'}{dx} = 0$ ist. Aber wir können aus der folgenden Gleichung, nl.

$$T'^2 - T_1^2 = (T_1 + T_2)(T - T_1),$$

oder

$$T'^2 = T(T_1 + T_2) - T_1 T_2$$

den Werth von T' berechnen, welcher an die Stelle von T tritt. Für den Minimalwerth von T wird die Differenz $T' - T$ am grössten sein. Mit $T_1 = 309$, $T_2 = 305$ berechnen wir, wenn $T = 300$ gesetzt wird, für T' einen Werth, welcher nur um 0,075 niedriger ist.[1])

Für den Fall, dass man in diesem einigermassen überraschenden Umstand, dass das Annehmen von a als Temperaturfunction im Stande ist, in zwei anscheinend so verschiedenartigen Fällen Uebereinstimmung mit der Erfahrung zu geben, wo anders die Abweichungen mit den Versuchen so gross sind, einen Beweis erblicken wollte, dass a thatsächlich eine Temperaturfunction ist, will ich noch die Bemerkung hinzufügen, dass jede Temperaturfunction den Factor 4 auf 7 bringen wird, welche der Forderung genügt, dass bei der kritischen Temperatur

$$f(T) = -T f'(T)$$

ist. Haben wir

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a f(T)}{v^2},$$

so ist

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} [f(T) - T f'(T)].$$

Für $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ finden wir den Werth $\frac{a}{p_k v_k^2} [f(T_k) - T_k f'(T_k)]$, und es genügen die kritischen Grössen den folgenden Beziehungen:

---

[1]) Wenn T_1 und T_2 viel verschieden sind, wird es stattfinden können, dass die Differenz zwischen T' und T am grössten gefunden wird bei $T' = \frac{T_1 + T_2}{2}$; alsdann beträgt der Maximalwerth von $T' - T$, $\frac{(T_2 - T_1)^2}{4(T_1 + T_2)}$. Bei der Faltenpunktscurve von ClH und C_2H_6 ist dieser Betrag circa 0,16.

$$v_k = 3b, \quad RT_k = \frac{8}{27}\frac{af(T_k)}{b}, \quad p_k = \frac{1}{27}\frac{af(T_k)}{b^2}.$$

Hieraus finden wir:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 1 + 3\frac{f(T_k) - T_k f'(T_k)}{f(T_k)} = 1 + 6 = 7.$$

Ebenso finden durch Differentiirung von T_k und p_k nach x:

$$\frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx} + \frac{f'(T_k)}{f(T_k)}\frac{dT_k}{dx},$$

oder

$$\frac{2}{T_k}\frac{dT_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx};$$

und

$$\frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - 2\frac{1}{b}\frac{db}{dx} + \frac{f'(T_k)}{f(T_k)}\frac{dT_k}{dx},$$

oder

$$\frac{2}{p_k}\frac{dp_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - 3\frac{1}{b}\frac{db}{dx},$$

sodass wiederum $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 7$ gefunden wird. Daraus folgt, dass z. B. auch $ae^{\frac{T_k}{T} - 1}$ gute Uebereinstimmung geben wird, und auch $ae^{\frac{T_k - T}{T_k}}$.

Fassen wir das in diesem Kapitel erörterte zusammen, so können wir sagen, dass wenn $\frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ sich nicht viel von $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ entfernt, die Faltenpunktscurve sich angenähert durch den Ort der Punkte, für welche $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ und $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T = 0$ ist, wiedergeben lässt. Umgekehrt werden wir wohl Grund für die Erwartung haben, dass wenn $\frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ einen Werth besitzen dürfte gleich 2 oder 3 mal $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, es eine grosse Differenz zwischen beiden Orten geben wird. Bei Gemischen von CO_2 und H_2 ergiebt sich für alle Werthe von x $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} > 3\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, und dort wird die Differenz zwischen beiden

Curven dann auch so gross sein, dass von Annäherung nicht mehr die Rede ist. Es ist mir noch nicht gelungen, in solchen Fällen mit wirklicher Annäherung den Lauf der Faltenpunktscurve zu berechnen. In derartigen Fällen, wo der Faltenpunkt soviel von dem Punkte verschieden ist, für welchen $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ ist, tritt die Erscheinung der retrograden Condensation mit grosser Deutlichkeit auf.

§ 12.

Die Längsfalte.

Bei der Discussion bezüglich der Gestalt der p, x, T-Fläche im § 9, und speciell bezüglich des Verlaufs der p, x-Curven, ist angenommen, dass die Binodalcurve der Querfalte stets aus Punkten besteht, welche stabile Phasen angeben, und dieses sowohl für den Zweig der Binodalcurven, welcher Gasphasen angiebt, als für den zweiten Zweig, welcher Flüssigkeitsphasen angiebt. So lange wir an dieser Voraussetzung festhalten, kann die Erscheinung, dass eine nämliche Dampfphase im Gleichgewicht ist mit zwei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen, nicht erklärt werden; oder mit anderen Worten, die Erscheinung, dass Flüssigkeiten nicht in allen Verhältnissen mit einander mischbar sind. Nun kann jedoch die Gestalt der Spinodalcurve derart sein, dass diese in gewisser Hinsicht als die Resultirende von zu zwei Falten gehörigen Spinodalcurven betrachtet werden kann, und in Fig. 4 der Moleculartheorie ist eine schematische Darstellung der ψ-Fläche gegeben, wenn es ein labiles Gebiet giebt, welches sich erstens zwischen Dampf und Flüssigkeit, aber weiter auch nach der Seite der kleinen Volumen zwischen Flüssigkeitsvolumen selber ausdehnt. In einem solchen Falle giebt es zwei verschiedene Binodalcurven, welche jede aus zwei Zweigen bestehen. Die erste dieser Binodalcurven hat einen Dampf- und einen Flüssigkeitszweig, die zweite zwei Flüssigkeitszweige. Wo diese zwei Binodalcurven sich begegnen, schneiden sie sich unter einem gewissen Winkel, und laufen nicht continuirlich ineinander über, was wohl mit den Spinodal-

curven der Fall ist. Bei erhöhter Temperatur kann es sich ereignen, dass diese zwei Binodalcurven ausserhalb einander fallen, und dass somit von zwei einzelnen Falten die Rede ist. Die eine, die Querfalte, welche Dampf und Flüssigkeit trennt; die zweite, die Längsfalte, welche koexistirende Flüssigkeiten trennt.

Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, in kurzen Regeln die Bedingungen für das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein dieser Längsfalte anzugeben. Dass diese Falte bei bestimmtem Verhältniss der Werthe der verschiedenen Parameter, welche im Ausdruck für ψ auftreten, existiren kann, habe ich durch verschiedene, in der „Moleculartheorie“ enthaltene Bemerkungen, zu zeigen versucht, und hat sich bei der Abhandlung von Korteweg: *La théorie générale des plis et la surface ψ de van der Waals*[1]) überzeugend hervorgethan. Dabei ist jedoch nicht bewiesen, dass bei den Beziehungen, welche thatsächlich zwischen diesen Grössen bestehen, die Längsfalte auftreten kann — und so lange diese Beziehung nicht gefunden ist, so lange wir z. B. nicht wissen, in welcher Weise $a_{1 \cdot 2}$ von a_1 und a_2 abhängig ist, werden wir auf die Frage, „ob die Längsfalte bei einem Gemenge normaler Körper vorkommen kann“, keine Antwort geben können. Es soll bemerkt werden, dass unvollständige Mischbarkeit von Flüssigkeiten bis jetzt mit Gewissheit nur bekannt ist bei Körpern, von welchen wenigstens einer als associirender Körper anerkannt ist. Diese Bemerkung, von welcher jedoch die Priorität Lehfeld zukommt[2]), ist von mir, auf anderen Gründen mich stützend, nach Anlass von Versuchen von Kuenen nnd Robson gemacht[3]). Dürfte sich dieses bestätigen, so würde also in einer ψ-Fläche für normale Körper niemals eine Längsfalte auftreten, und könnte in der Theorie eines Gemisches solcher Körper alles weggelassen werden, was von der Gegenwart dieser Falte die Folge ist. Aber dürfte es sich auch später ergeben, dass es bei normalen Körpern nicht erforderlich ist, eine grössere Complication anzunehmen als die einfache Gegenwart der Querfalte mit sich

---

[1]) Arch. Neerl. **24**, S. 295.

[2]) Phys. Soc. 1898.

[3]) Versl. K. A. v. W. Amst. März 1899: Über eine Anomalie im Verlauf der Faltenpunktscurve bei einem Gemenge anormaler Körper.

bringt — so macht doch schon der Umstand, dass verschiedene Untersuchungen nach Anlass der „Moleculartheorie“ über die Eigenschaften der Längsfalte angestellt sind, es wünschenswert, die Folgerungen von der Existenz einer solchen Längsfalte anzugeben.] Ueberdies ist auch für Gemenge nicht-normaler Körper in den Eigenschaften der ψ-Fläche ein Führer zu finden zur Classificirung und Beurtheilung der Erscheinungen. In solchen Fällen aber, in welchen wir über die Molecülgruppirung nicht gewiss sind, oder wobei die Molecülzahl nicht constant bleibt, handelt man besser eine ψ-Fläche für constantes Gewicht, z. B. die Einheit, zu construiren.

Eine solche ψ-Fläche hätten wir auch für normale Körper benutzen können. Die Gleichungen werden dann jedoch verwickelter. In diesem Falle ist:

$$x' = \frac{M_2 x}{M_1(1-x) + M_2 x}, \quad 1 - x' = \frac{M_1(1-x)}{M_1(1-x) + M_2 x},$$

$$v' = \frac{v}{M_1(1-x) + M_2 x}, \quad \psi' = \frac{\psi}{M_1(1-x) + M_2 x}.$$

Nennen wir die Punkte, von welchen die Coordinaten x, v, ψ und x', v', ψ' sind, correspondirende Punkte, so sind die correspondirenden Punkte einer Binodal- oder Spinodalcurve auf der einen Oberfläche, wiederum Punkte einer Binodal- oder Spinodalcurve auf der anderen Oberfläche. Von dieser und von dergleichen Eigenschaften sind wir schon gewiss durch die früher gegebenen thermodynamischen Betrachtungen. Sie können jedoch, unabhängig davon, längs mathematischem Wege hergeleitet werden. Die angegebene Substitution ist nl. eine derartige, dass einer linearen Beziehung zwischen ψ, v und x eine lineare Beziehung zwischen ψ', v' und x' entspricht, und dass also in einer Ebene liegende Punkte in einer Ebene liegen bleiben. Wir werden davon jedoch keinen Gebrauch machen, und die erforderlichen Beziehungen berechnen. Man findet dann:

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v'}\right)_{x'} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x. \tag{1}$$

$$M_1 M_2 \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x'}\right)_{v'} = M_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) - (M_2 - M_1)\left(\psi - x\frac{\partial \psi}{\partial x} - v\frac{\partial \psi}{\partial v}\right). \tag{2}$$

$$- v' \frac{\partial \psi'}{\partial v'}\Big) = \psi - x \frac{\partial \psi}{\partial x} - v \frac{\partial \psi}{\partial v}. \qquad (3)$$

hungen geht die genannte Eigen-
vor, während aus

$$1 - x) + M_2 x]^4 \over M_1^2 M_2^2 \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}^2\right] (4)$$

der Spinodalcurve hervorgeht.
rkenswerthen Beziehungen, welche
n gelten, weise ich noch auf die

$$\frac{v_{2 \cdot 1}}{I_1 (1 - x) + M_2 x}, \qquad w'_{2 \cdot 1} = \frac{w_{2 \cdot 1}}{M_1 (1 - x) + M_2 x},$$

was ja auch aus der Definition dieser Grössen sogleich hervorgeht. Weiter folgt aus

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v'^2} = [M_1 (1 - x) + M_2 x] \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2},$$

$$\frac{\partial^3 \psi'}{\partial v'^3} = [M_1 (1 - x) + M_2 x]^2 \frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3},$$

und

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x' \partial v'} = \frac{M_1 (1 - x) + M_2 x}{M_1 M_2} \left[[M_1 (1 - x) + M_2 x] \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} + \right.$$

$$\left. + (M_2 - M_1) v \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right],$$

1., dass der Ort der Punkte, für welche $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ ist, mit demjenigen correspondirt, für welchen $\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v'^2} = 0$ ist.

2., dass die Punkte, für welche $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}$ und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ ist, somit die Punkte, in welchen zwei Zweige eines Isopiesten sich schneiden, correspondirende Punkte von entsprechenden Punkten auf der ψ'-Fläche sind.

3., dass für den Punkt der ψ-Fläche, für welchen $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$, $\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}$ und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$ ist, der correspondirende Punkt auf der ψ'-Fläche ebenfalls $\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v'^2}$, $\frac{\partial^3 \psi'}{\partial v'^3}$ und $\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x' \partial v'} = 0$ hat.

Bei der ψ'-Fläche ist ein Durchschnitt parallel der v', ψ'-Fläche wiederum $= -\int p\,dv'$, aber alsdann für die Gewichtseinheit, in homogener Phase gedacht. Die Art und Weise, in welcher diese Curven zu einer Oberfläche vereinigt werden müssen, würde aus derjenigen Function von x' folgern, welche aus dem Gibbs'schen Paradox hergeleitet wird — wofür jedoch die Kenntniss der Molecülgruppirung erforderlich ist. Eine allgemeine Eigenschaft dieser Function von x' wird stets existiren, nl. dass dieselbe für $x' = 0$ und $x' = 1$ den Wert 0 annehmen muss, und weiter, dass $\frac{\partial f(x')}{\partial x'}$ und $\frac{\partial^2 f(x')}{\partial x'^2}$ beide für $x' = 0$ und $x' = 1$ zu ∞ ansteigen, sodass die ψ'-Fläche an den zwei Grenzebenen eine Berührung höherer Ordnung hat.

Aus alle dem geht hervor, dass auch, wenn die Molecülgruppirung der beiden Componenten sich ändert, die Gleichung

$$v_{2 \cdot 1}\, dp = \frac{w_{2 \cdot 1} d\,T}{T} + (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2} d\,x_1$$

kann erhalten bleiben, wenn nur durch $v_{2 \cdot 1}$ und $w_{2 \cdot 1}$ die Werthe dieser Grössen für die Gewichtseinheit bezeichnet werden, und durch x_2 und x_1 die Bruchtheile in Gewicht der Beimischung auf dem totalen Gewicht — während für $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}$ die Bedingung erhalten bleibt, dass diese Grösse positiv sein muss für stabile Phasen, und umgekehrt. Wenn wir hier zu diesem Schlusse kommen, so wird auch vorausgesetzt, dass man mit der Eigenschaft bekannt ist, dass das thermodynamische Potential der Gewichtseinheit eines Componenten in einer Lösung einen gleichen Werth hat für Theile, welche verschiedene Molecülgruppirung besitzen dürften[1]).

Setzen wir sodann voraus, dass wir den Fall haben, dass einer der Zweige der Binodalcurve der Querfalte, nl. der Flüssigkeitszweig, durch ein labiles Gebiet läuft (Fig. 4. „Moleculartheorie"), so wird bei der Discutirung über den Lauf der Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ die Voraussetzung, dass $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2{}_1}\right)_{p,\,T}$ positiv sei, hinfällig. Diese Grösse ist für zwei Werthe von x_1 gleich 0, nl. für diejenigen Werthe von x_1, wobei die Binodalcurve die Spinodalcurve der Längsfalte schneidet. Für zwischengelegene Werthe

[1]) Gibbs, Equilibrium of heterogeneous substances, p. 119 ff.

von x_1 ist diese Grösse negativ, und dieses übt nicht nur Einfluss auf den Lauf von $p = f(x_1)$ aus, sondern auch auf den von $p = f(x_2)$.

Der Einfluss auf den Flüssigkeitszweig der Binodalcurve offenbart sich dadurch, dass jetzt für zwei neue Werthe von x_1 ›n $\frac{dp}{dx_1} = 0$ ist. Findet sich nicht der Fall vor, o wird die Curve $p = f(x_1)$ ein Maximum und ein 'siehe Fig. 3, „Moleculartheorie"). Der Einfluss $= f(x_2)$ ist ein anderer; dieselbe wird zu einer ei Umkehrpunkte besitzt und einen Doppelpunkt. elpunkt ruht die Berührungsebene auf beiden ıodalcurve der Längsfalte, und dieser Punkt ımpfdruck in einem luftleeren Raume an, wenn sich in zwei Phasen gespaltet hat. Solange zweig längs wachsenden Werthen von x_1 im et sich fortbewegt, verläuft auch der Dampf- 'achsenden Werthen von x_2 hin; doch im labilen Gebiete ist dieses umgekehrt. Wächst dort x_1, so nimmt x_2 ab. Jeder der Umkehrpunkte des Gaszweiges ist eine Node für solche Punkte des Flüssigkeitszweiges, wo dieser in das labile Gebiet eintritt oder es verlässt. Dass es in solchen Noden ein Rückkehrpunkt geben muss, ersieht man, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Curve zurückzulaufen anfängt, und dass $\frac{dp}{dx_2}$ in einem derartige Punkt doch nur einen einzigen Werth besitzt.

Diese Eigenschaften gehen hervor aus den drei Gleichungen:

$$v_{2\cdot 1}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,\,T} dx_1,$$

$$v_{1\cdot 2}\, dp = (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T} dx_2,$$

und

$$\frac{dx_2}{dx_1} = -\frac{v_{1\cdot 2}}{v_{2\cdot 1}} \frac{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,\,T}}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T}}.$$

Wird durch den Index 1 eine Flüssigkeitsphase, und durch 2 eine Gasphase bezeichnet, so haben $v_{2\cdot 1}$ und $v_{1\cdot 2}$ entgegengesetzte Vorzeichen, und wird $\frac{dx_2}{dx_1}$ negativ sein, wenn $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,\,T}$

negativ ist, da $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p, T}$ positiv ist. In Fig. 3 „Moleculartheorie“ wo denn auch x_2 als Function von x_1 gezeichnet ist, zeigt x_2 einen Maximal- und einen Minimalwerth, und die Werthe von x_2, bei welchen x_2 abnimmt, wenn x_1 zunimmt, entsprechen Werthe von x_1 im labilen Gebiet. Weil x_2 stets grösser als x_1 ist, so liegt die x_2-Curve über ihren ganzen Verlauf im nämlichen Octant. Der Dreiphasendruck liegt dann zwischen den Dampftensionen der Componenten. Bei Gemischen von SO_2 und H_2O ist dieser Fall verwirklicht. Flüssiges SO_2, mit Wasser gesättigt, besitzt nach Beobachtungen von Bakhuis Roozeboom einen etwas geringeren Druck als der von trockenem SO_2.

Aber auch ein anderer Fall kommt vor, nl. der, dass der Dreiphasendruck grösser ist als der der Componenten. Alsdann muss an der einen Seite $x_2 > x_1$ und an der anderen Seite $x_2 < x_1$ sein. Und es muss somit auch für ein gewisses Gemenge $x_2 = x_1$ sein. Dieses wäre nun entweder der Fall für einen Werth von x_1 im labilen Gebiet, oder für einen Werth von x_1 im stabilen Gebiet. Von diesem letzteren Fall ist als Beispiel bekannt das Gemisch von Wasser und Phenol. Aber auch der andere kommt vor und verdient eine nähere Betrachtung. Es giebt alsdann in der Curve $p = f(x_1)$ zwei Maxima in den Punkten, für welche $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p, T} = 0$ ist, und zwischen diesen Maxima ein Minimum wegen der Gleichheit von x_1 und x_2[1]. Die Curve $p = f(x_2)$ hat auch jetzt wiederum zwei Umkehrpunkte, aber der zürücklaufende Theil der Curve besitzt zwischen diesen zwei Umkehrpunkten einen Minimalwerth. Der Dreiphasendruck ist jetzt grösser als die Dampftensionen der beiden Componenten, und die Dampfphase, welche mit zwei Flüssigkeitsphasen koexistirt, hat eine Zusammensetzung zwischen der der beiden Flüssigkeiten. Je nachdem bei steigender Temperatur diese zwei Flüssigkeiten sich einander nähern, nähern sie sich auch zu der Zusammensetzung des Dampfes — und wenn sie bei der kritischen Mischungstemperatur identisch geworden sind, hat die Curve $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ bei der kritischen Zusammensetzung einen Maximalwerth. Da dieses Maximum

[1]) Siehe Fig. 4 in van der Lee's Dissertation.

als ein Zusammenfallen von zwei Maxima und einem Minimum zu betrachten ist, so sind beide Curven alsdann nur sehr wenig gekrümmt, und zeigen sie sich dort fast als Geraden[1]).

Solange der Zustand durch einen Punkt innerhalb des Dreiphasendreiecks angegeben wird, ist der Druck unveränderlich; es besteht dann neutrales Gleichgewicht wie bei einem einheitlichen Stoff, welcher sich in zwei Phasen gespaltet hat. Der Werth von $T\frac{dp}{dT}$ für den Dreiphasendruck ist schon von Gibbs gegeben[2]), und kann aus den Gleichungen

$$v_{2\cdot 1}\,dp = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\,dx_1 + [p\,v_{2\cdot 1} + (\varepsilon_{2\cdot 1})_p]\,\frac{dT}{T}$$

$$v_{3\cdot 1}\,dp = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\,dx_1 + [p\,v_{3\cdot 1} + (\varepsilon_{3\cdot 1})_p]\,\frac{dT}{T}$$

gefunden werden, wenn man die erste durch $x_2 - x_1$ und die zweite durch $x_3 - x_1$ dividirt, und die Quotienten subtrahirt. Man findet dann:

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & \varepsilon_1 \\ 1 & x_2 & \varepsilon_2 \\ 1 & x_3 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & v_1 \\ 1 & x_2 & v_2 \\ 1 & x_3 & v_3 \end{vmatrix}}.$$

Nach der Erwärmung haben sich die Werthe von x_1, x_2 und x_3 geändert. Die Aenderung von x_1 kann unter folgender Gestalt gebracht werden:

$$T\left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}\right]v_{2\cdot 1} = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\frac{dx_1}{dT}.$$

In dieser Gleichung gehört $\frac{dp}{dT}$ zu dem Dreiphasendruck und hat $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1}$ die früher angegebene Bedeutung. Zwei dergleichen Beziehungen gelten für dx_2 und dx_3.

Den Aenderungen in x zufolge können zwei der drei Phasen sich nähern, bis sie in einem Faltenpunkte zusammenfallen; alsdann endigt der Dreiphasendruck. Dieses kann sowohl bei steigender als bei fallender Temperatur geschehen.

---

[1]) Vergl. die Dissertation von van der Lee.

[2]) Equil. of Het. Subst., p. 154.

Die verschiedenen Fälle, welche vorkommen können, werden im Folgenden beschrieben.

a) Seien in Fig. 19, für eine Temperatur wenig verschieden von der, wobei 1 und 2 zusammenfallen, die Flüssigkeitsphasen durch 1 und 2 bezeichnet, und die Dampfphase durch 3. Die Falte, welche durch ihre Schneidung mit der Querfalte die Ursache von der Existenz des Dreiphasendruckes ist, hat den Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen. Da der Isopiest, welcher durch diesen Faltenpunkt läuft, die Falte umhüllt, so ist $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ für diesen Punkt negativ. Da die Punkte 1 und 2 unweit dieser Faltenpunkte gedacht werden, so ist das Zeichen von $v_{2 \cdot 1}$ und $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,\,T}$ das nämliche. Daraus geht, mit Hülfe der Gleichung

$$v_{2 \cdot 1}\, dp = (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2} d x_1,$$

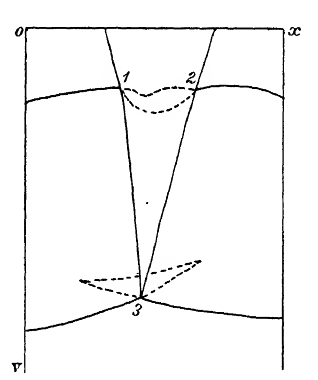


Fig. 19.

hervor, dass $\frac{dp}{dx_1}$ für den Punkt 1 negativ ist $(x_1 < x_2)$ und $\frac{dp}{dx_2}$ positiv für den Punkt 2. Die Binodalcurve dieser Längsfalte weicht somit weiter auseinander nach der Seite der kleinen Volumen. Eine homogene Flüssigkeitsphase mit einer Zusammensetzung x, etwas geringer als x_1, oder etwas grösser als x_2, wird somit durch Druckerhöhung heterogen werden. Dieses ist u. A. der Fall mit Gemischen von Wasser und Phenol[1]). Über den weiteren Verlauf dieser Binodalcurve bei noch viel kleineren Volumen weiss man experimentell noch nichts. Doch habe ich u. A. in der „Moleculartheorie“ § 12 zu zeigen versucht, dass schliesslich die zwei Zweige dieser Falte sich wiederum einander nähern müssen — auf Grund des positiven Werthes von $\frac{d^2 b}{dx^2}$. Ist dieses der Fall, so, würde also bei noch viel grösserer Druckvermehrung die Flüssigkeit wiederum homogen werden. Beschränken wir uns jedoch auf Punkte in der Nähe von 1 und 2. Bei erhöhter

[1]) van der Lee, Dissertation.

Temperatur wird die Schneidung der beiden Binodalcurven aufhören müssen, nach der Eigenschaft, dass Binodalcurven bei Erhöhung von T zusammenschrumpfen müssen; $\frac{d x_1}{d T}$ wird folglich positiv und $\frac{d x_2}{d T}$ negativ sein. Aus der Gleichung

$$T\left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}\right] v_{2\cdot 1} = (x_2 - x_1)\,\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\frac{d x_1}{d T}$$

geht dann hervor, dass $\frac{d p}{d T}$ (für den Dreiphasendruck) kleiner ist als $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}$. Für den Grenzfall ist $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_2}$ und gleich $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f$ (für den Faltenpunkt). Hat man somit die Beziehung zwischen p und T für den Dreiphasendruck graphisch gezeichnet, so kommt bei einem gewissen Werth von T diese Curve an einen Endpunkt, und es fängt in diesem Punkte eine schnell ansteigende Faltenpunktscurve an, welche zu der kritischen Mischungstemperatur der beiden Flüssigkeitsphasen gehört. Streng genommen existirt diese Curve auch schon bei niedrigeren Temperaturen, und sie würde bei niedrigeren Temperaturen beobachtet werden können, wenn man durch eine Verzögerungserscheinung die Dampfbildung verhüten könnte. Wenn die Längsfalte die Querfalte völlig verlassen hat, so hat diese letztere ihre Complication verloren, und es wird dieselbe bei höherer Temperatur die gewöhnliche Erscheinung einer Querfalte zeigen, und eine Faltenpunktcurve liefern, welche die beiden kritischen Punkte der Componenten verbindet. Die Faltenpunktscurve für die Mischung der zwei Flüssigkeiten ist also ganz verschieden von derjenigen, welche wir früher betrachtet haben — und es giebt somit Anlass von einer zweiten Falte (Längsfalte), völlig verschieden von der Querfalte, zu reden.

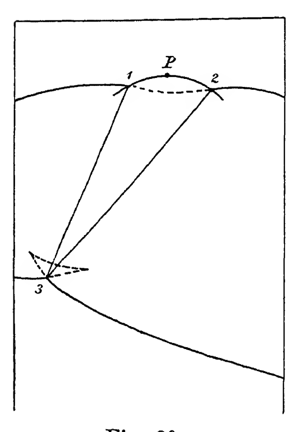


Fig. 20.

b) Seien in Fig. 20 die Punkte 1 und 2 wiederum auf dem Flüssigkeitszweig der Binodalcurve der Querfalte genommen,

und der Punkt 3 auf den Dampfzweig, aber sei jetzt die Complication in der Querfalte verursacht durch eine Binodalcurve, welche den Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen hat. In diesem Falle ist $v_{2 \cdot 1}$ positiv. Die Punkte 1 und 2 werden nl. einander sehr nahe gedacht. Jetzt ist $\frac{dp}{dx_1}$ positiv und $\frac{dp}{dx_2}$ negativ. Und wenn man somit Gemenge mit einer Zusammensetzung x, zwischen x_1 und x_2, zusammendrückt, von dem Dreiphasendruck ausgehend, tritt Homogenität ein. Was den Einfluss der Temperatur betrifft, müssen zwei Fälle unterschieden werden. Beide Falten schrumpfen zusammen bei Temperaturerhöhung, doch nun kann die Geschwindigkeit, mit welcher dieses geschieht, entweder grösser sein für die eine, oder für die andere Binodalcurve; und dieses veranlasst zwei weitere Fälle.

Setzen wir zunächst voraus, dass bei steigender Temperatur die Binodalcurve, welche ihren Faltenpunkt in P hat, sich langsamer nach der Seite der grossen Volumen verschiebt, als der Flüssigkeitszweig der Querfalte. Dann entfernen sich die Punkte 1 und 2 von einander, und es ist somit $\frac{dx_1}{dT}$ negativ und $\frac{dx_2}{dT}$ positiv. Daraus geht hervor, dass $\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}$, woraus wir auch schliessen können:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f .$$

Unterhalb einer gewissen Temperatur war dieser Faltenpunkt noch völlig innerhalb der Querfalte gelegen, und es wurde die Beobachtung desselben verhindert, weil er auf der ψ-Fläche oberhalb der derivirten Oberfläche von Flüssigkeit und Dampf lag. Bei Temperaturerhöhung wird er auch der Beobachtung zugänglich, und veranlasst das Auftreten eines Dreiphasendrucks. Fälle, bei welchen bei steigender Temperatur ein Dreiphasendruck anfängt, sind relativ selten. Alexejeff ist dieses bei Gemengen von Wasser und Triäthylamin begegnet, und Kuenen und Robson bei Gemischen von Aethan und einigen Alkoholen. Zeichnet man alsdann die Curve des Dreiphasendrucks und die Faltenpunktscurve, insoweit das Experiment dieselbe kennen lehrt, so fängt in einem Punkte eine solche Dreiphasendruck-

curve an, und in dem nämlichen Punkte eine Faltenpunktscurve, welche steiler ansteigt. Aber die Theorie lehrt, dass die Faltenpunktscurve schon bei niedrigerer Temperatur vorhanden war. Das Dreiphasendreieck war bei niederer Temperatur nicht gegenwärtig — es sei denn, dass man mathematisch ein Dreieck als existirend annimmt, wenn von den Eckpunkten der eine reell und die zwei anderen imaginär sind.

Lassen wir jetzt die Temperatur steigen bis oberhalb der kritischen Temperatur des ersten Componenten, so ist die Falte an dieser Seite geschlossen worden, und wir kommen dann zu dem Zustande, in Fig. 21 dargestellt, wo Q den Faltenpunkt bezeichnet, wie er sich bewegt hat von dem kritischen Punkte des ersten Componenten an. Jetzt haben wir wiederum zwei Punkte, nl. 1 und 3, welche als zwei Punkte auf dem Flüssigkeitszweig betrachtet werden können, und welche mit einem dritten Punkt ein Dreiphasendreieck bilden. Aber jetzt liegt der dritte Punkt (der Punkt 2) auf dem Flüssigkeitszweig, und für den Punkt Q gilt jetzt der Umstand, dass er sich schneller nach innen bewegt als die Binodalcurve des übrigen Theils der Figur. Es ist mir noch nicht gelungen, die schnellere oder langsamere Bewegung einer solchen secundären Falte durch andere Eigenschaften zu erläutern. Vielleicht ist dieselbe von der Stelle des dritten Punktes abhängig. Aber jedenfalls gab das sich Entfernen der Punkte 1 und 2 die Erwartung, dass die Punkte 1 und 3 sich einander nähern würden.

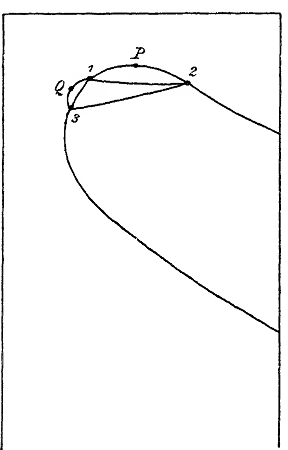


Fig. 21.

In diesem Unterfall haben wir nun wiederum $v_{3 \cdot 1}$ positiv. Der Punkt 3 ist hier an die Stelle von 1 getreten, und der Punkt 1 an die Stelle von 2. Die Grösse $\left(\frac{dp}{dx}\right)_3$ ist positiv, wie hervorgeht aus

$$v_{3 \cdot 1} \frac{dp}{dx_3} = (x_1 - x_3) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_3^2},$$

während aus

$$T\left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_3}\right] v_{3\cdot 1} = (x_1 - x_3)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_3^2}\frac{dx_3}{dT}$$

folgt, dass

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_3},$$

und folglich auch

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f.$$

Ist der Punkt 1 mit 3 zusammengefallen, so ist die Complication aus der Querfalte verschwunden, und es bleibt der Punkt P der einzige Faltenpunkt, welcher schliesslich als kritischer Punkt des zweiten Componenten verschwindet.

Wir haben hier vorausgesetzt, dass die Temperatur, bei welcher der Faltenpunkt P zum Vorschein kommt, niedriger ist als die kritische Temperatur des ersten Componenten. Alle Schlüsse blieben jedoch ungeändert, wenn man jene Temperatur höher voraussetzt.

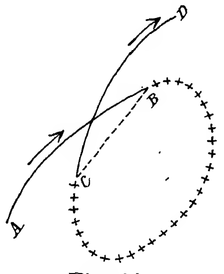


Fig. 22.

Auch jetzt gilt wiederum die Bemerkung, dass der Faltenpunkt Q beim Zusammenfallen von 1 und 3 in Wirklichkeit nicht vernichtet wird. Theoretisch bleibt derselbe bestehen, aber er liegt wiederum oberhalb der derivirten Oberfläche der Querfalte, und besitzt somit eine Menge freieEnergie, welche nicht die geringste ist, welche bei dieser Temperatur und bei diesem Volum vorkommen kann. In Fig. 22 ist von A bis B der Lauf des Faltenpunkts Q, und von C bis D der Lauf des Faltenpunkts P dargestellt, während die punktirte Linie von C bis B die Dreiphasendruckscurve angiebt[1]). Beide Theile AB und CD gehören zu Faltenpunkten der Querfalte. Nach dem was beobachtet werden kann, giebt es somit eine Reihe Zusammensetzungen, für welche kein Faltenpunkt existirt, nl. für die Werthe von x, welche zwischen dem Werth von x liegen, wobei die Punkte 1 und 3 zusammenfallen, und dem Werth von x, bei welchem die Punkte 1 und 2 sich zu trennen anfangen. Alle die zwischen gelegenen Gemenge haben

[1]) Vergl. Kuenen und Robson, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, und „Eine Anomalie etc.“, Versl. K. A. v. W. Amsterdam, März 1899.

wohl eine kritische Berührungspunktstemperatur, doch keine Faltenpunktstemperatur. In Wirklichkeit besitzen sie dieselbe, aber diese Faltenpunkte verstecken sich oberhalb der derivirten Oberfläche der Querfalte. In der That existirt auf der v, x-Ebene eine continuirlich verlaufende Curve als Ort der Faltenpunkte, welche die kritischen Punkte der Componenten verbindet — und ebenso eine continuirlich verlaufende Faltenpunktscurve, welche man erhält durch Ergänzung des experimentell bestimmten Theils mit der Punktreihe, durch ++++ angegeben.

Aus der Art und Weise, in welcher die Faltenpunktscurve zu einer continuirlich verlaufenden Curve ergänzt werden muss, geht hervor, dass in einem solchen Falle eine minimale und [illegible] tur besteht. Dieses ist für [illegible] kann somit nur vorkommen, [illegible] r anormal ist — in unserem [illegible] ss — da der Anschluss der Faltenpunktscurve an die Curve $R\,T = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ nur in speziellen Fällen besteht — die hier bestehende grosse Abweichung einer anderen Ursache als der Anormalität eines der Körper zugeschrieben werden muss, fällt hinweg, wenn man bedenkt, dass dieser Anschluss fast vollkommen ist gerade in der Nähe des Minimums oder Maximums.

Aus diesem unter b) beschriebenen Fall ergiebt sich, dass die Complication in der Längsfalte nicht durch eine zweite, ganz unterschiedene Falte veranlasst ist — und dass es somit nicht anlässig ist, hier von einer Längsfalte zu reden. Dieser Ausdruck soll reservirt bleiben für eine Falte, von welcher die Faltenpunkte einen Ort bilden, verschieden von der Curve, welche die beiden kritischen Punkte verbindet.

c) Es bleibt noch ein Fall der Erörterung übrig, welcher in der That viel vorkommt, weil er alle wirklich nicht-mischbaren Flüssigkeiten umfasst, d. h. Flüssigkeiten, welche bei allen Temperaturen unmischbar sind, von der niedrigsten ab bis oberhalb der kritischen Temperatur von einem der Componenten. Als Beispiele können dienen Wasser und Aethan, Wasser und SO_2, und nach Kuenen und Robson's Beobachtung, Aethan und Methylalkohol, und viele andere Beispiele. Nach einer von mir gemachten

Bemerkung in „Eine Anomalie im Verlauf der Faltenpunktslinie etc.“ wären dies Gemische, wobei, wenn einer der Componenten normal und der andere anormal ist, die Dampfmolecüle des anormalen Körpers kleiner sind als die des normalen Körpers. Beobachtungen, welche uns in den Stand setzen würden, diesen Fall mit Gewissheit zu classifiziren, fehlen völlig. Wenn ich es dennoch wage, die Metamorphose der Falten bei Temperaturerhöhung vorauszusagen, so habe ich dabei keine andere Stütze, als einige Regeln über den Einfluss der Temperatur auf Falten im Allgemeinen, wobei es oft die Frage ist, in wie fern solche Regeln auch ohne Abänderung auf anormale Körper dürfen übertragen werden. Ich nehme an, dass in solchen Fällen eine wirkliche Längsfalte vorhanden ist. Im Falle a) ist vorausgesetzt, dass der Faltenpunkt dieser Falte sich auf dem Flüssigkeitszweig der Querfalte schon bei Temperaturen zeigte, viel niedriger als die kritischen Temperaturen der Componenten. Im Falle c) muss angenommen werden, dass die Mischungstemperatur, falls diese existire, höher wäre als die niedrigste kritische Temperatur der Componenten. In Fig. 23 bezeichnen 1 und 2 die Flüssigkeitsphasen des Dreiphasendreiecks und 3 die Dampfphase, während die Temperatur höher gedacht wird als die kritische des zweiten Componenten. Die Längsfalte, von welcher die Binodalcurve durch die Punkte 1 und 2 geht, hat die gewöhnliche Eigenschaft, dass sie nach der Seite der kleinen Volumen weiter auseinander weicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung fallen nicht die Punkte 1 und 2, sondern 2 und 3 zusammen. Folglich, wenn wir den Fall von Wasser und Aether nehmen (Aether der zweite Component), so wird bei einer Temperatur, nur sehr wenig höher als die kritische von Aether, die Dampfphase mit derjenigen Flüssigkeitsphase identisch werden, welche fast ganz aus Aether besteht. Dieses ist eine Thatsache, von welcher ich mich schon vor vielen Jahren durch nicht veröffentlichte Beobachtungen von Dr. P. C. Kaz überzeugt hatte, und welches kürzlich auch von Kuenen und Robson beobachtet ist: im Augenblicke, dass 2 und 3 zusammenfallen, vereinigt sich die Binodalcurve des Dampfzweiges

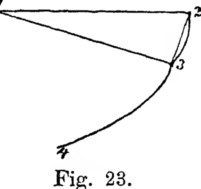


Fig. 23.

der Querfalte mit dem rechtsgelegenen Zweig der Längsfalte zu einer einzigen Binodalcurve, welche im Punkte 2, 3 keine Discontinuität zeigt; gleichfalls die zwei Binodalcurven, welche durch den Punkt 1 gehen — und der Dreiphasendruck ist zu einem Ende gekommen. Nehmen wir von der Längsfalte an, dass dieselbe an der Seite sogar der kleinsten Volumen eine ungeschlossene Falte ist, so ist bei einiger Temperaturerhöhung von einem Faltenpunkte nicht mehr die Rede. Nicht, dass dieser nicht existirt, aber er ist versteckt oberhalb der derivirten Oberfläche, welches einentheils die Querfalte bedeckt, und anderentheils die Längsfalte. Nimmt man dagegen an, dass die Längsfalte unweit der Grenzvolumen geschlossen ist, dann giebt es wohl einen Faltenpunkt, aber dieser gehört alsdann zu der Längsfalte und giebt, wie im Fall a) gezeigt ist, einen völlig verschiedenen Ort, welcher die Frage: „Wo bleibt der Faltenpunkt der Querfalte“ nicht beantwortet. Und nun kommt mir als einzig mögliche Annahme diese vor, dass der Faltenpunkt der Querfalte verborgen bleibt, bis er in den kritischen Punkt des anderen Componenten gekommen ist — und dass bei dieser Temperatur die soeben beschriebene Falte sich erst schliesst, um sodann als Faltenpunkt der Längsfalte anzufangen, und bei erhöhter Temperatur nach stets kleineren Volumen zu wandern — und zu verschwinden, entweder beim Grenzvolum, oder bei der Begegnung mit dem anderen Faltenpunkte der Längsfalte.

Vergleicht man das Verhalten von Gemischen anormaler Körper mit dem von normalen Körpern, dann erregt die viel grössere Complicirtheit der Erscheinungen die Aufmerksamkeit. Bei normalen Körpern kommt es nicht, oder nur ausnahmsweise vor, dass auf der ψ-Fläche, wo sie durch die derivirte Oberfläche bedeckt ist, noch andere Binodalcurven existiren, welche wiederum eine andere derivirte Oberfläche liefern könnten — welche sich jedoch nicht zeigen kann, weil nur die niedrigst gelegenen Punkte vollkommene Stabilität besitzen. Diese mehrfachen derivirten Oberflächen oberhalb einander erscheint mir gerade das Kennzeichen, wodurch Gemische anormaler Körper sich von Gemischen normaler Körper unterscheiden. Und es drängt sich dann die Frage hervor, ob man sich vielleicht nicht schon, unabhängig von aller Berechnung, von

dieser Thatsache Rechenschaft geben kann. In einigen Fällen erscheint es mir möglich, Ursachen zu finden, welche dieses Verhalten erwarten lassen. Denken wir uns ein Gemenge eines normalen Körpers mit einem anormalen Körper, z. B. Aether und Wasser, oder Aethan mit einem Alkohol. Die ψ-Fläche an der Seite des normalen Körpers wird alsdann eine Gestalt haben, als wären beide Körper normale. Das äusserst verdünnte Wasser oder Alkohol wird wohl in gewöhnlichen Molecülen gespaltet sein — denjenigen dieser Körper in Dampfgestalt gleich. An jener Seite sind die kritischen Erscheinungen somit fast normale. Hat man eine Temperatur etwas über die kritische Temperatur des normalen Körpers, so hat die Binodalcurve an dieser Seite einen fast normalen Verlauf, und lässt man an dieser Seite eine Berührungsebene über die ψ-Fläche abrollen, so bewegt sie sich über einen gewissen Theil, ohne gegen einen anderen Theil der Oberfläche zu stossen — und bliebe die ψ-Fläche auch an der anderen Seite (der des anormalen Componenten) die gewöhnliche Gestalt beibehalten, so würde die Ebene fortwährend fortrollen können. Nun ist jedoch die andere Seite modificirt — und zwar derart, dass der Werth von ψ durch das Zusammenfallen der Molecüle zu grösseren Complexen stark abgenommen ist. Die Folge davon ist nun, dass in einer gewissen Lage die Berührungsebene sich nicht weiter fortbewegen kann, ohne an der anderen Seite aufs Neue einen Berührungspunkt mit der Oberfläche gemeinsam zu erhalten. Der jetzt bedeckte Theil der ψ-Fläche würde somit in normalen Fällen vollkommene Stabilität besitzen, aber diese Zustände zeigen sich nicht, da diejenige, in welche der anormale Körper complexe Molecüle bilden kann, noch grössere Stabilität besitzen. Die Zustände an den Seiten sind dann bevorzugt über die der Mitte, und dieses offenbart sich durch beschränkte Mischbarkeit.

Durch alledem wird die Aufgabe, der Theorie auferlegt, sehr erschwert. Es ist nicht mehr genügend zu zeigen, dass ein Zustand stabil ist – es ist sogar nicht mehr genügend zu zeigen, dass ein Zustand durch einen Punkt auf der Binodalcurve oder sogar durch einen Punkt ausserhalb derselben angegeben wird — es muss überdies gezeigt werden, dass noch nicht eine andere Binodalcure existirt, zwischen welcher der

Punkt liegt. Dazu kommt die Unmöglichkeit, den Werth von ψ zu berechnen, so lange nicht bekannt ist, worin eigentlich die Ursache der Anormalität eines Körpers besteht. Die Annahme der gewöhnlichen Dissociations- oder Associationstheorie, dass zwei Molecüle sich zu einem vereinigen können, würde angenommen werden können — aber Versuche in dieser Richtung von mir unternommen, haben bis jetzt keinen genügenden Erfolg gehabt, um an dieser Stelle erwähnt zu werden.